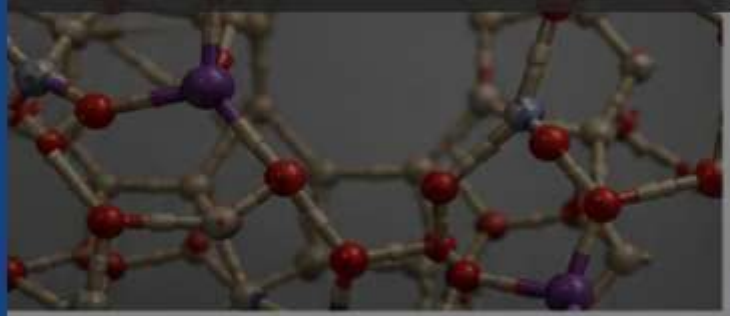
PRINCÍPIOS E APLICAÇÕES EM CATÁLISE

Organizadores

Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa
Adriano Lima da Silva
Danyelle Garcia Guedes
Herbet Bezerra Sales
Helder de Lucena Pereira



Editora Poisson

VOLUME 2

Organizadores
Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa
Adriano Lima da Silva
Danyelle Garcia Guedes
Herbet Bezerra Sales
Helder de Lucena Pereira

Princípios e aplicações em catálise

Volume 2

1ª Edição

Belo Horizonte
Editora Poisson
2026

Editor Chefe: Dr. Darly Fernando Andrade

Conselho Editorial
Dr. Antônio Artur de Souza – Universidade Federal de Minas Gerais
Ms. Davilson Eduardo Andrade
Dra. Elizângela de Jesus Oliveira – Universidade Federal do Amazonas
MSc. Fabiane dos Santos
Dr. José Eduardo Ferreira Lopes – Universidade Federal de Uberlândia
Dr. Otaviano Francisco Neves – Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais
Dr. Luiz Cláudio de Lima – Universidade FUMEC
Dr. Nelson Ferreira Filho – Faculdades Kennedy
Ms. Valdiney Alves de Oliveira – Universidade Federal de Uberlândia

Revisão Textual:
Dr. Adriano Lima da Silva
Ma. Danyelle Garcia Guedes
Dr. Herbet Bezerra Sales
Me. Helder de Lucena Pereira

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

C837p
Princípios e aplicações em catálise – Volume 2 /
Organização: Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa, Adriano Lima da Silva, Danyelle Garcia Guedes, Herbet Bezerra Sales, Helder de Lucena Pereira – Belo Horizonte MG: Editora Poisson, 2026. 168 p.

Formato: PDF
ISBN: 978-65-5866-660-8
DOI: 10.36229/978-65-5866-660-8
Modo de acesso: World Wide Web
Inclui bibliografia

1. Engenharia 2. Catálise. I. COSTA, Ana Cristina Figueiredo de Melo II. SILVA, Adriano Lima da III. GUEDES, Danyelle Garcia IV. SALES, Herbet Bezerra V. PEREIRA, Helder de Lucena VI. Título

CDD-620

SÔNIA MÁRCIA SOARES DE MOURA – CRB 6/1896

O conteúdo deste livro está licenciado sob a Licença de Atribuição Creative Commons 4.0.
Com ela é permitido compartilhar o livro, devendo ser dado o devido crédito, não podendo ser utilizado para fins comerciais e nem ser alterado.

O conteúdo dos artigos e seus dados em sua forma, correção e confiabilidade são de responsabilidade exclusiva dos seus respectivos autores.

Esse e outros títulos podem ser baixados gratuitamente em www.poisson.com.br
Entre em contato pelo contato@poisson.com.br

Organizadores

Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa

Doutora em Ciência dos Materiais pela UFSCar (2002), é Professora Titular de Engenharia de Materiais desde 2018. Especializa-se em desenvolvimento de novos materiais, incluindo nanotecnologia, eletroeletrônica, catálise, materiais magnéticos e biomateriais. Possui experiência em síntese e caracterização de materiais, com ênfase na síntese química por reação de combustão. Coordena o Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos (LabSMac-UFCG) e é pesquisadora PQ 1D do CNPq. Atua no Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (conceito CAPES 7) e participa de programas de Iniciação Científica. Tem parcerias nacionais com diversas instituições e internacionais com a Universidade de Pretoria. Colabora com empresas e é revisora para periódicos internacionais e nacionais.

Adriano Lima da Silva

Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais (UFCG, 2022), Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais (UFCG, 2022), Graduado em Engenharia de Materiais (UFCG, 2016), e Químico Licenciado pela Universidade Estadual da Paraíba (UEPB). Possui especializações em Engenharia da Qualidade (FUNIP, 2019) e em Educação de Jovens e Adultos (IFRO, 2022). Foi bolsista de pós doutorado no exterior em Universidade de Aveiro (2025), concentrando pesquisas na área de evolução de oxigênio. Atualmente, é Bolsista de Pós-doutorado Júnior (CNPq) e pesquisador no Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos (LabSMac/UFCG), com foco em catalisadores cerâmicos para biodiesel. Tem experiência em síntese química por reação de combustão e atua nas áreas de engenharia de materiais, metalurgia e materiais poliméricos bem como expertise em depósitos de produção intelectual junto ao INPI.

Danyelle Garcia Guedes

Graduada com formação técnica em Informática pelo IFPB (2022–2024), possui Mestrado (2021–2023) e Doutorado em área correlata à Ciência e Engenharia de Materiais, com foco em biomateriais. Possui experiência em síntese e caracterização de biomateriais, com ênfase em scaffolds de quitosana contendo ferrita de cobalto e hidroxiapatita, além de estudos de liberação controlada de fármacos. Domina técnicas como DRX, MEV, FTIR, ensaios de intumescimento, porosidade, biodegradação e resistência mecânica. Atualmente, desenvolve pesquisa voltada à estabilidade química e mecânica de scaffolds biomédicos.

Organizadores

Helder de Lucena Pereira

Engenheiro de Minas formado pela UFCG (2016), com experiência em pesquisa ambiental voltada ao aproveitamento de resíduos minerais e estudos sobre mineração em pequena escala. Licenciado em Química pela UEPB (2024), com atuação em iniciação à docência, extensão e monitoria. Possui especializações em Engenharia de Segurança, Educação de Jovens e Adultos, Docência para a Educação Profissional e Tecnológica e Ensino de Ciências da Natureza e Matemática. Mestre em Engenharia Química (UFCG, 2023), com pesquisa em catálise heterogênea para produção de biodiesel. Atualmente é doutorando em Ciência e Engenharia de Materiais (UFCG), atuando no desenvolvimento de nanomateriais aplicados à produção de biodiesel. Também atua como consultor Ad Hoc em extensão e integra conselhos técnico-científicos de periódicos da área educacional.

Herbet Bezerra Sales

Graduado em Química (UFPB, 2007), com Mestrado (2009) e Doutorado (2014) em Química Inorgânica pela Universidade Federal da Paraíba - UFPB, incluindo doutorado sanduíche na Université de Rennes 1 (França). Especialista em Química Inorgânica, com ênfase em métodos dos precursores poliméricos (Pechini), catalisadores heterogêneos, filmes finos por spin-coating, e métodos de reação do estado sólido. Possui expertise em técnicas de caracterização como TG/DTA, FT-IR, Raman, UV-visível, Difração de raios-X, SEM, FE-SEM, AFM e Fluorescência de raios-X. Atualmente, como pesquisador bolsista DTI-A pelo CNPq, desenvolve catalisadores e fotocatalisadores cerâmicos para síntese de biodiesel e degradação de corantes têxteis no Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos (LabSMaC) da UFCG.

Prefácio

É com renovado entusiasmo e senso de propósito que apresentamos o Volume 2 desta obra, consolidando uma trajetória de excelência científica construída a muitas mãos. Este novo volume nasce da continuidade de uma colaboração profícua entre pesquisadores do Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos (LabSMaC) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), vinculados ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPG-CEMat), pertencente à Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais (UAEMa), e de importantes parcerias acadêmicas com instituições como a Universidade Federal da Bahia (UFBA) e a Universidade Estadual da Paraíba (UEPB).

Se o primeiro volume estabeleceu bases sólidas, esta nova edição avança de forma decisiva, aprofundando discussões, ampliando horizontes e incorporando contribuições ainda mais robustas no campo da catálise. Em um contexto global marcado por desafios energéticos, ambientais e tecnológicos, os processos catalíticos reafirmam seu papel estratégico, viabilizando soluções mais eficientes, sustentáveis e inovadoras. Este volume reflete exatamente esse compromisso: explorar o conhecimento científico de ponta com vistas à transformação prática da realidade.

As pesquisas aqui reunidas não apenas atualizam o estado da arte, mas também propõem novos caminhos, integrando abordagens teóricas e experimentais que dialogam com demandas contemporâneas da indústria e da academia, centradas no universo da catálise. Os capítulos foram cuidadosamente selecionados, revisados e organizados para oferecer ao leitor uma experiência consistente, crítica e inspiradora, capaz de atender tanto especialistas quanto aqueles que ingressam neste campo dinâmico.

Reiteramos nosso profundo agradecimento às agências de fomento Coordenação de Pessoal de Nível Superior (CAPES), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e Fundação de Apoio à Pesquisa do Estado da Paraíba (FAPESQ), cujo apoio contínuo à pesquisa científica no Brasil torna possível não apenas a produção deste conhecimento, mas também a formação de recursos humanos altamente qualificados e a consolidação de redes colaborativas.

Este volume simboliza mais do que a continuidade de um projeto editorial: representa a evolução de ideias, o amadurecimento de pesquisas e o fortalecimento de uma comunidade científica comprometida com o avanço do conhecimento. Esperamos que esta obra não apenas informe, mas provoque reflexões, estimule novas investigações e inspire colaborações futuras que ultrapassem fronteiras institucionais e disciplinares.

Aos autores, revisores e colaboradores, expressamos nossa sincera gratidão pela dedicação, rigor e excelência que tornaram este trabalho possível. Às instituições envolvidas, reconhecemos o papel fundamental no suporte à pesquisa e na promoção de um ambiente acadêmico fértil e inovador.

Por fim, convidamos os leitores a disseminar este conhecimento em seus trabalhos e pesquisas, contribuindo para ampliar o alcance e o impacto desta obra.

Desejamos a todos uma leitura instigante, enriquecedora e transformadora.

Os organizadores.

SUMÁRIO

Capítulo 1: Aplicações na catálise de resíduos de rochas ornamentais (granito e mármore): uma breve revisão da literatura 09

Joyce Salviano Barros de Figueiredo, Helder de Lucena Pereira, Nayara Eneias Souza, Ester Oliveira Campos Rocha, Adriano Lima da Silva, Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa

DOI: 10.36229/978-65-5866-660-8.CAP.01

Capítulo 2: ZIF-67 (Estrutura Zeolítica de Imidazolato): revisão sistemática da aplicação potencial de remoção de fármacos em efluentes 22

Gleydis Manalig Pereira Dantas, Iuri Laurindo de Oliveira, Helder de Pereira Lucena, Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa

DOI: 10.36229/978-65-5866-660-8.CAP.02

Capítulo 3: Desenvolvimento de catalisadores de potássio suportados em η,γ-alumina: uma abordagem de síntese e caracterização 31

Normanda Lino de Freitas, Laryssa Feitosa Lopes Meira de Assis, Rafael Belarmino de Araújo

DOI: 10.36229/978-65-5866-660-8.CAP.03

Capítulo 4: Obtenção do TiO_2 bifásico por reação de combustão em planta piloto: síntese, caracterização e avaliação fotocatalítica 54

Diones Bento dos Reis, Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa, Herbet Bezerra Sales

DOI: 10.36229/978-65-5866-660-8.CAP.04

Capítulo 5: Ferritas $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ reaproveitadas: uma abordagem sustentável para o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos na produção de biodiesel 65

Fernando Alves da Silva, Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa, Gabriel Gonçalves de Andrade, Herbet Bezerra Sales

DOI: 10.36229/978-65-5866-660-8.CAP.05

Capítulo 6: Caracterização de argilas de nova prospecção para uso como catalisador/suportes catalíticos visando a produção de biodiesel 84

Herbet Bezerra Sales, Lyslaine da Silva Medeiros, Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa

DOI: 10.36229/978-65-5866-660-8.CAP.06

SUMÁRIO

Capítulo 7: Aperfeiçoamento do método de síntese de peneiras moleculares silicoaluminofosfáticas do tipo SAPO-5 105

Thaise Gomes Pereira, Adalício Uzeda Antunes Júnior, Rucilana Patrícia Bezerra Cabral, Kleberson Ricardo de Oliveira Pereira

DOI: 10.36229/978-65-5866-660-8.CAP.07

Capítulo 8: Fotodegradação do glifosato utilizando SIO_2 dopado com ZN^{2+}: efeito da incorporação de zinco na atividade fotocatalítica 123

Marcilanne Flausino da Silva Lira, Mary Cristina Ferreira Alves, Felipe Breno Campos Marinho, Jéssica Luisa Alves do Nascimento

DOI: 10.36229/978-65-5866-660-8.CAP.08

Capítulo 9: Fotocatalisadores baseados em bentonitas modificadas com NiO e ZnO aplicadas na descoloração do corante aniônico vermelho de remazol 138

Ana Maria Gonçalves Duarte, Adriano Lima da Silva, Deoclecio Ferreira de Brito, Niéliton Gomes Moura

DOI: 10.36229/978-65-5866-660-8.CAP.09

Capítulo 10: Desempenho fotocatalítico de $ZN_{1-x}SI_xO$ na degradação de aldrin: influência da composição e propriedades superficiais 154

Felipe Breno Campos Marinho, Marcilanne Flausino da Silva Lira, Jéssica Luisa Alves do Nascimento, Mary Cristina Ferreira Alves

DOI: 10.36229/978-65-5866-660-8.CAP.10

Capítulo 1

Aplicações na catálise de resíduos de rochas ornamentais (granito e mármore): uma breve revisão da literatura

Joyce Salviano Barros de Figueiredo
Helder de Lucena Pereira
Nayara Eneias Souza
Ester Oliveira Campos Rocha
Adriano Lima da Silva
Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa

Resumo: A indústria de rochas ornamentais gera anualmente volumes críticos de resíduos (cerca de 30% da extração), cujo descarte representa um impasse ambiental e econômico. Embora historicamente destinados à construção civil, suas características físico-químicas favorecem aplicações de alto valor agregado, como a catálise heterogênea. Este trabalho teve como objetivo desenvolver uma revisão sistemática para mapear o uso de resíduos de mármore e granito como catalisadores entre o período de 2015 a 2025, a fim de revelar tendências, lacunas e oportunidades para o uso sustentável na catálise. A metodologia consistiu na utilização do software StArt para a triagem sistemática nas bases de dados *Scopus* (*Elsevier*) e *Web of Science*. De 115 registros iniciais, 13 artigos foram selecionados após critérios rigorosos de inclusão e elegibilidade. Os resultados revelam que o setor de bioenergia lidera as pesquisas (54%), com o uso de rochas ornamentais na preparação de catalisadores para produção de biocombustíveis, apresentando eficiências superiores a 90%. Identificou-se que o resíduo também atua como suporte nanoestruturado de alta performance em eixos como química fina e petroquímica verde. Concluiu-se que, apesar da produção científica ainda ser restrita, o sucesso nas aplicações atuais valida o desempenho desses materiais frente aos catalisadores comerciais. Tal cenário sinaliza uma fronteira promissora para o fortalecimento de catalisadores sustentáveis, convertendo passivos minerais em ativos estratégicos para a química verde global.

Palavras-chave: Catalisador heterogêneo; Revisão sistemática; Sustentabilidade.

1. INTRODUÇÃO

A indústria de rochas ornamentais tem exercido, ao longo do tempo, um papel decisivo no setor da construção civil, sendo impulsionada pela exploração de recursos minerais utilizados no desenvolvimento de edifícios de grande porte (Lozano-Lunar *et al.* 2025). Por esse motivo, rochas ornamentais como granito e mármore são comumente utilizadas na construção civil, setor estratégico em países como o Brasil, que se destaca entre os dez principais exportadores mundiais de pedra natural (ABIROCHAS, 2024).

O Brasil se destaca por seus vastos depósitos minerais, com ênfase nas rochas ornamentais, as quais são empregadas em revestimentos cerâmicos e pisos. Durante o processamento dessas rochas ornamentais geram-se resíduos, provenientes das etapas de corte e polimento de blocos de mármore e granito, que se apresentam inicialmente sob a forma de lama (Manca *et al.*, 2015). Com isso, toda essa produção gera anualmente grandes volumes de resíduos durante a extração e o beneficiamento desses materiais. Estima-se que, entre 25% e 30% do volume dos blocos extraídos se transforma em resíduos durante o corte, o polimento e o acabamento das rochas (Reis e Alvarez, 2007).

Apesar dos esforços para aprimorar as técnicas de extração e processamento, a redução substancial desses resíduos permanece pouco provável diante da atual dinâmica produtiva e as estimativas atuais de resíduos de pedreiras. Nesse contexto, torna-se urgente a busca por alternativas de aproveitamento que sejam economicamente viáveis, de modo a substituir a prática insustentável de descarte em aterros sanitários (Rebello *et al.*, 2019). Consequentemente, os resíduos provenientes do processamento de rochas ornamentais configuram um impasse ambiental e econômico, tanto pela forma inadequada de descarte quanto pelos elevados custos associados à sua destinação (Tribeck *et al.*, 2021).

Segundo Vieira e Duarte (2021), as rochas classificadas como ornamentais e de revestimento ainda são predominantemente destinadas ao mercado da construção civil e à arquitetura de interiores. Em outras vertentes, sua exploração permanece limitada, e os resíduos gerados tampouco são aproveitados de modo a valorizar plenamente sua materialidade.

No entanto, os resíduos gerados no beneficiamento de rochas ornamentais, como aparas e lodo, têm sido estudados para diferentes formas de reaproveitamento. Além das aplicações convencionais em painéis, tijolos, cerâmicas e enriquecimento de solos, pesquisas mostram que suas características físico-químicas (ricas em óxidos metálicos e sílica) permitem usos de maior valor agregado, como na catálise heterogênea (Segadães *et al.*, 2005; Nayak *et al.*, 2021). Essa possibilidade expande o potencial tecnológico e sustentável desses materiais, ao mesmo tempo em que ajuda a reduzir os impactos ambientais do descarte.

Considerando tais desafios, este trabalho teve como objetivo realizar uma revisão sistemática para identificar as principais aplicações de resíduos de rochas ornamentais (granito e mármore) na catálise heterogênea, a partir de estudos publicados entre 2015 e 2025 na base de dados *Scopus (Elsevier)* e *Web of Science*, permitindo mapear as tendências tecnológicas e científicas da última década, bem como apontar lacunas relevantes para o avanço da pesquisa e da inovação sustentável no setor.

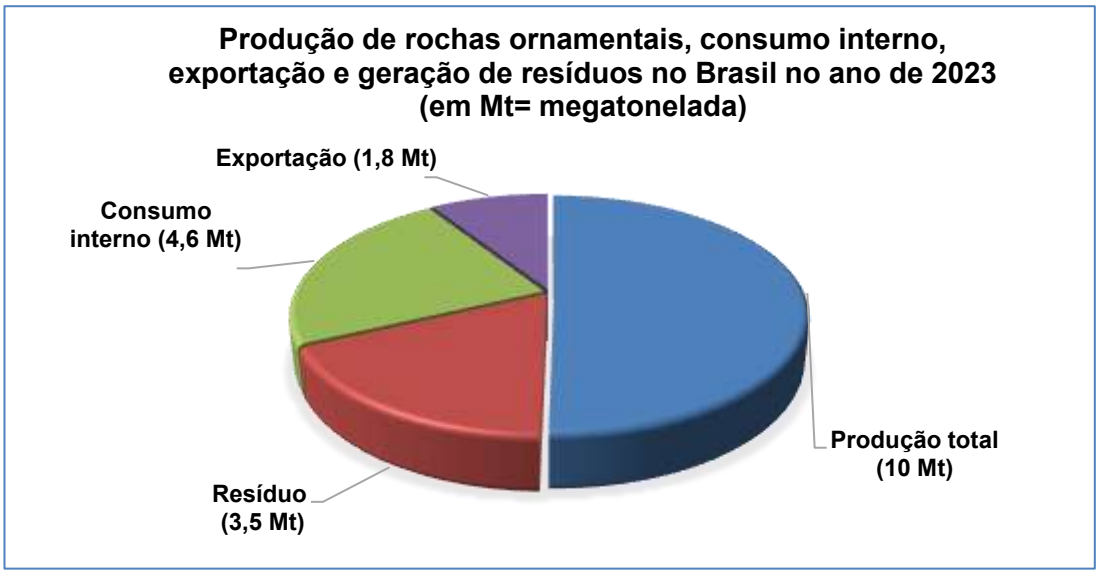
2. REFERENCIAL TEÓRICO

O termo rocha ornamental refere-se a rochas que, após extração e processamento, preservam sua composição, textura e propriedades físico-químicas, sendo adequadas para usos de alto valor, como materiais de construção (pavimentação, revestimento, alvenaria, cobertura, etc.), elementos ornamentais, arte funerária, escultura e outras aplicações artísticas. Em escala global, essas rochas são classificadas em três categorias principais: granitos, mármores e ardósias (CEDEX, 2015).

No processamento de rochas ornamentais, o corte e o polimento geram dois resíduos principais: as aparas, que são fragmentos sólidos, e o lodo, formado pela mistura da água de resfriamento com partículas da rocha (CEDEX, 2015). A produção mundial chega a cerca de 145 milhões de toneladas por ano, e o Brasil ocupa a quarta posição entre os maiores produtores, atrás apenas de China, Índia e Turquia (ABIRROCHAS, 2022). Em 2023, o país registrou uma produção aproximada de 10 milhões de toneladas (ABIRROCHAS, 2024).

Esse elevado consumo intensifica a preocupação com os impactos ambientais decorrentes dos resíduos gerados tanto na etapa de extração quanto no beneficiamento das rochas (Singh *et al.*, 2016; Buyuksagis *et al.*, 2017). Estima-se que entre 20% e 30% do volume extraído se tornem rejeitos durante o processo (Gesoğlu *et al.*, 2012; Aliabdo *et al.*, 2014; Meira De Souza *et al.*, 2017). A Figura 1 apresenta a produção de rochas ornamentais, consumo interno, exportação e geração de resíduos no Brasil no ano de 2023.

Figura 1. Produção de rochas ornamentais, consumo interno, exportação e geração de resíduos no Brasil no ano de 2023 (em megatonelada ou milhões de tonelada).



Fonte: (Adaptado de ABIROCHAS, 2024).

Nesse sentido, considerando a produção de 2023, estima-se que aproximadamente 3,5 milhões de toneladas de resíduos tenham sido geradas (Figura 1), sendo grande parte descartada em aterros. Essa forma de descarte, típica de um modelo de economia linear, representa um desafio para o setor de rochas ornamentais pois os custos associados ao

descarte ambientalmente adequado dos resíduos são elevados (Moreira *et al.*, 2005). Diante disso, busca-se encontrar alternativas para empregar a reutilização desse material por meio da reciclagem, visando uma destinação final mais adequada e a mitigação dos impactos causados pela sua extração e exploração (Regis *et al.*, 2024).

Existem vários estudos do setor industrial que buscam a solução para essa problemática envolvendo o reaproveitamento dos resíduos. Vários pesquisadores têm explorado essa área, principalmente no setor da construção civil (Scolaro *et al.*, 2022; Almada *et al.*, 2023; Lozano-Lunar *et al.*, 2025).

Apesar das muitas aplicações dos resíduos minerais, percebe-se que a maior concentração de pesquisas ainda é no setor de construção civil. Sendo assim, ainda há um vasto campo de aplicações pouco explorado. Outras linhas de pesquisa merecem atenção, como o potencial uso de resíduos de rochas ornamentais na área da catálise, especialmente como suporte para síntese de catalisadores heterogêneos.

Geralmente, os resíduos de rochas ornamentais podem apresentar uma composição rica em óxidos como Al_2O_3, Fe_2O_3, SiO_2 MgO, Na_2O, K_2O, CaO e TiO_2 (Sales *et al.*, 2025). Esses compostos são reconhecidos por serem eficientes em processos catalíticos heterogêneos. Portanto, os resíduos de rochas ornamentais demonstram potencial elevado para aplicação como catalisadores em diversas reações químicas.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

A presente revisão sistemática foi construída sobre a temática: “Aplicações de resíduos de rochas ornamentais (granito e mármore) na catálise heterogênea” e baseada na metodologia proposta por Guedes *et al.* (2023). O procedimento metodológico foi conduzido por meio do *software* Start (*State of the Art through Systematic Review*), desenvolvido pelo Laboratório de Pesquisa em Engenharia de *Software* (LAPES), do Departamento de Ciência da Computação da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

A estratégia de busca foi construída com operadores booleanos e diferentes combinações de palavras-chave relacionadas ao tema. A *string* utilizada foi: ("*heterogeneous catalyst*" OR "*heterogeneous catalysis*") AND ("*ornamental rock waste*" OR "*ornamental stone waste*" OR "*marble waste*" OR "*granite waste*" OR "*dimension stone*" OR "*stone slurry*" OR "*rock powder*" OR "*stone residues*"). As bases de dados utilizadas na revisão foram a *Scopus (Elsevier)* e *Web of Science,* considerando publicações entre os anos de 2015 a 2025.

Na aba de busca, optou-se pela opção *All Fields*, de modo a abranger não apenas título, resumo e palavras-chave, mas também o corpo completo dos artigos indexados, garantindo maior representatividade da pesquisa. Essa configuração permitiu ampliar os resultados, retornando 115 artigos pertinentes ao tema. Foram considerados artigos experimentais e pesquisas aplicadas que apresentassem detalhes metodológicos, caracterização dos materiais ou avaliação do desempenho dos catalisadores. Artigos de revisão, resumos, patentes, editoriais e estudos não relacionados ao tema foram excluídos.

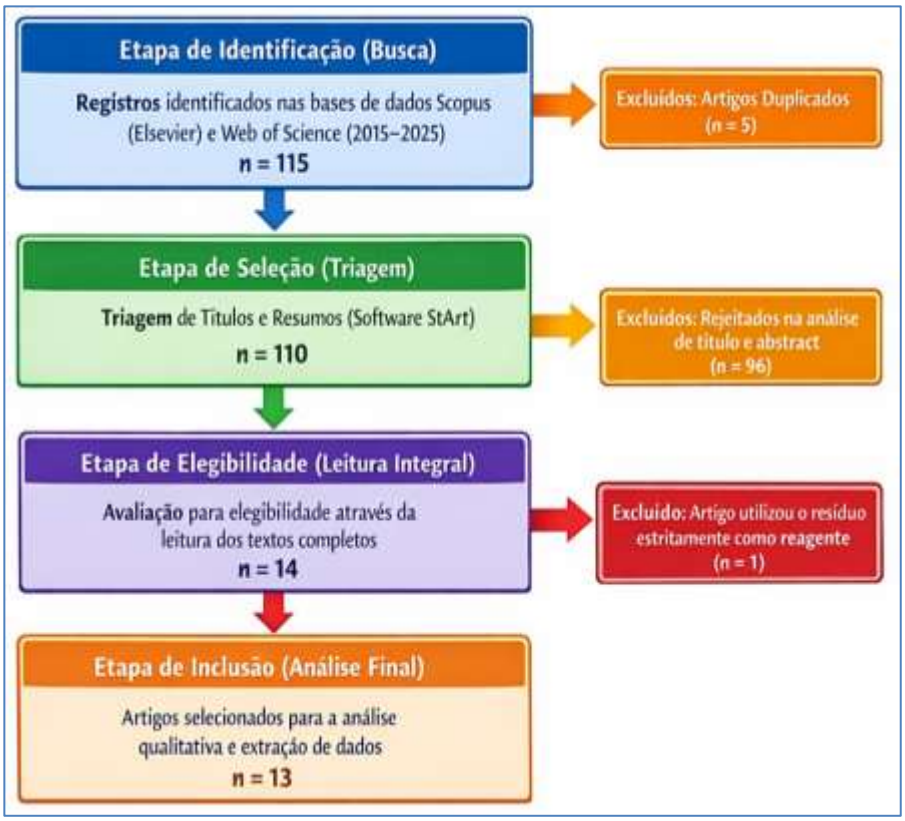
A seleção inicial dos estudos ocorreu por meio da análise de títulos e resumos. Foram incluídos apenas os artigos que mencionavam explicitamente resíduos de rochas ornamentais em aplicações catalíticas. Aqueles que não atendiam a esses critérios foram descartados nesta etapa. Os critérios de inclusão adotados foram: (I) Artigos publicados entre 2015 e 2025; (I) Publicações em inglês e português; (I) Pesquisas focadas no uso de resíduos de granito e mármore em catálise heterogênea. Os critérios de exclusão foram: (E) Estudos que não relatam resíduos de granito e mármore; (E) Artigos que descrevam uso de resíduos de granito e mármore voltados a outras aplicações (como construção civil, adsorção, etc.); (E) Artigos de revisão.

Após a aplicação dos critérios, os artigos elegíveis foram submetidos à leitura completa para extração sistemática dos dados, contemplando informações bibliográficas, tipo de resíduo utilizado, métodos de caracterização, aplicação catalítica, condições experimentais e resultados de desempenho.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

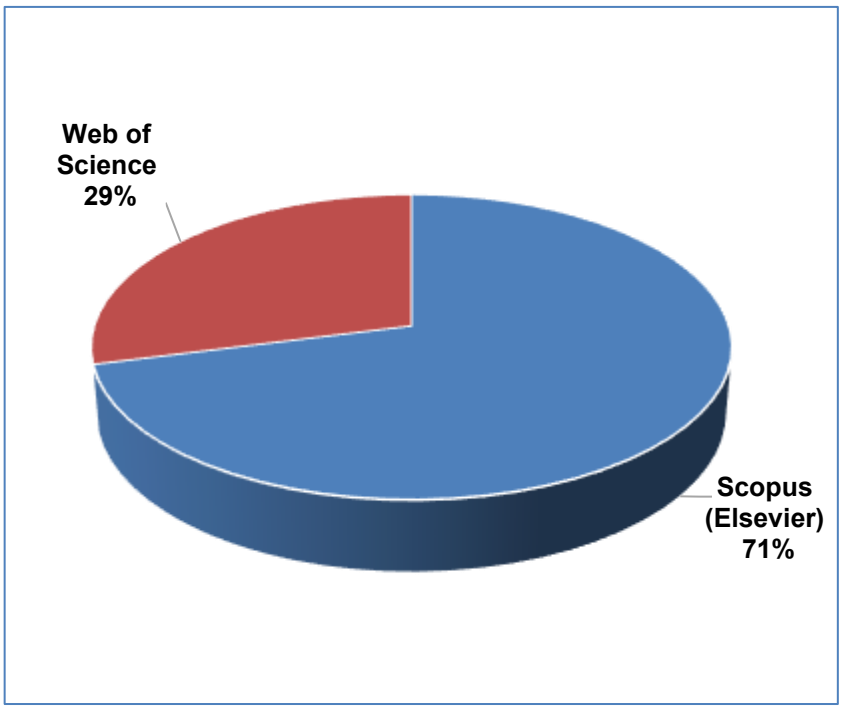
A Figura 2 ilustra a metodologia aplicada aos artigos científicos na plataforma de dados online *Scopus (Elsevier)* e *Web of Science*.

Figura 2. Ilustração da sequência metodológica de pesquisa aplicada a artigos científicos na plataforma de dados online *Scopus (Elsevier*) e *Web of Science.*



Após a primeira triagem, foram excluídos os artigos que não mencionavam o uso de resíduos de granito e mármore como catalisadores heterogêneos em seus títulos ou resumos. Dessa forma, dos 115 trabalhos inicialmente obtidos, 96 foram descartados por não atenderem aos critérios de inclusão e exclusão, enquanto 5 foram identificados como duplicados (Figura 2). As bases *Scopus (Elsevier)* e *Web of Science* reportaram publicações elegíveis, resultando na seleção de 14 artigos para compor a revisão de literatura, sendo 71% oriundos da *Scopus* e 29% da *Web of Science*, como ilustra a Figura 3.

Figura 3. Percentagem de artigos mencionados nas plataformas de dados online *Scopus (Elsevier)* e *Web of Science*.



Durante a análise qualitativa e leitura integral dos textos, um dos estudos foi excluído por utilizar o resíduo de mármore estritamente como reagente, divergindo do objetivo central desta revisão, que foca na aplicação desses materiais exclusivamente como catalisadores ou suportes. Com a exclusão, a análise final consolidou-se em 13 artigos científicos. O Quadro 1 apresenta o portfólio final de artigos elegíveis para a revisão sistemática.

Quadro 1. Artigos incluídos no escopo da pesquisa.

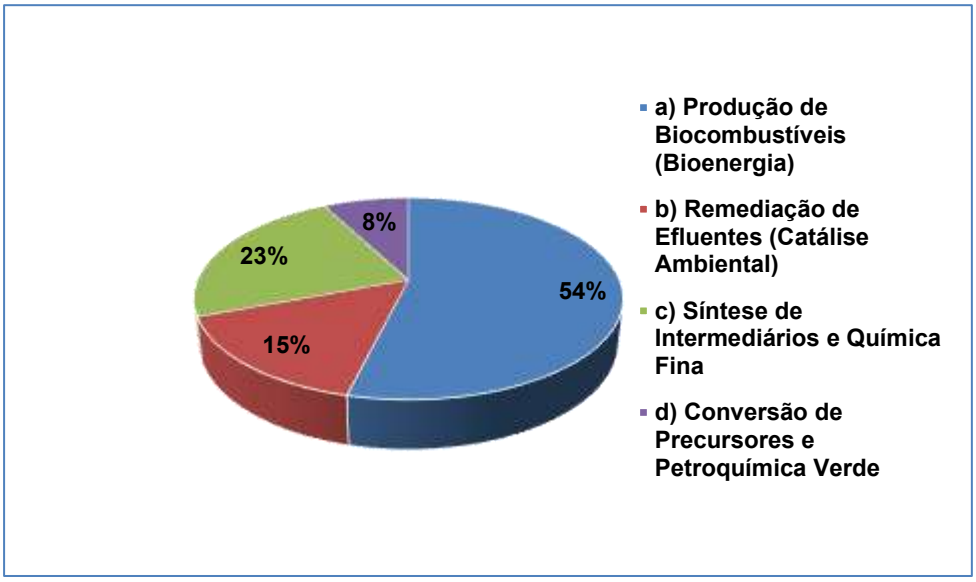
Autor (Ano)	Resíduo utilizado na preparação do catalisador	Reação Química	Eficiência Catalítica (Conversão/ Rendimento)	CS*	FI*
Aleixo *et al.* (2025a)	Mármore	Transesterificação (Biodiesel)	47 - 85%	7,1	4,3
Ikram e Saharan (2025)	Mármore	Desidrogenação do Glicerol (Formação de ácido láctico e H_2)	43 (mol)%	5,3	3,0
Hartati *et al.* (2025)	Mármore	Desoxigenação de óleos residuais (Formação de bio-querosene)	96,65%	14,2	7,5
Sales *et al.* (2025)	Mármore/ granito	Transesterificação e Esterificação simultâneas (TES)	90 - 95%	6,9	3,9
Abu-Ghazala *et al.* (2025)	Mármore	Transesterificação (Produção de biodiesel)	92%	5,9	4,6
Aleixo *et al.* (2025b)	Mármore	Transesterificação (Biodiesel)	80%	0,9	0,4
Tamim *et al.* (2024)	Mármore	Pirólise de óleo residual	43,55%	17,6	9,1
Chopra *et al.* (2022)	Mármore	Acoplamento Cruzado (Mizoroki-Heck e Suzuki-Miyaura)	92% - 95%	3,0	2,0
Almeida *et al.* (2022)	Granito	Fotocatálise (Descoloração de efluentes)	94,0%	7,6	4,0
Bargole *et al.* (2021)	Mármore	Transesterificação via Ultrassom	95,45%	11,0	5,8
Arora *et al.* (2021)	Mármore	Transesterificação do glicerol	95.57± 0.39%	3,0	1,7
Kannapu *et al.* (2021)	Mármore	Condensação aldólica (auto-condensação) de n-propanal.	75%	11,6	6,0
Ferreira *et al.* (2019)	Granito	Fotocatálise via processo Foto-Fenton Heterogêneo	100%	12,5	7,2

CS*: *CiteScore*; FI*: Fator de Impacto.

Observou-se que os resíduos de rochas ornamentais, tanto de granito quanto de mármore, foram empregados de maneira versátil em todas as pesquisas. Em alguns estudos, atuaram como suportes para fases ativas; em outros, foram utilizados como fases ativas propriamente ditas, e foram aplicados nas reações de forma direta (utilização do resíduo de rocha ornamental sem nenhum procedimento prévio) ou após tratamentos prévios (a exemplo da calcinação do pó do resíduo de mármore para obtenção de óxidos de cálcio e magnésio). Foi percebido que os resíduos de granito e mármore demonstraram ser úteis na preparação de catalisadores para diferentes reações, que pode ser evidenciado pelas taxas de conversão ou rendimentos apresentados no Quadro 1.

Com base no levantamento nas bases *Scopus (Elsevier)* e *Web of Science* (2015–2025), os trabalhos foram classificados em quatro eixos temáticos, permitindo o mapeamento das tendências de inovação tecnológica do setor na última década: a) Produção de Biocombustíveis (Bioenergia): 7 artigos (Aleixo *et al.,* 2025a; Aleixo *et al.,* 2025.b; Hartati *et al.,* 2025; Sales *et al*., 2025; Abu-Ghazala *et al*., 2025; Tamim *et al*., 2024; Bargole *et al*., 2021); b) Remediação de Efluentes (Catálise Ambiental): 2 artigos (Almeida *et al.*, 2023; Ferreira *et al.*, 2019); c) Síntese de Intermediários e Química Fina: 3 artigos (Ikram e Saharan, 2025; Chopra *et al*., 2022; Arora *et al*., 2021) e d) Conversão de Precursores e Petroquímica Verde: 1 artigo (Kannapu *et al*., 2021). A Figura 4 apresenta o quantitativo de artigos analisados de acordo com os eixos temáticos.

Figura 4. Percentagem de artigos publicados por eixo temático.



A análise dos 13 artigos selecionados revela o eixo de bioenergia como a principal tendência, detendo 54% dos artigos. Este domínio é impulsionado pela conversão de carbonatos de mármore em óxidos ativos para a produção de biodiesel e bio-querosene, alcançando eficiências superiores a 90% (Bargole *et al.*, 2021; Hartati *et al.*, 2025). No eixo de catálise ambiental (15%), destaca-se a exploração dos óxidos de ferro e alumínio intrínsecos ao granito e basalto. Essas fases minerais permitem a aplicação de processos foto-Fenton solares, favorecendo a remediação de efluentes de forma eficiente e com baixo custo operacional (Ferreira *et al.*, 2019; Almeida *et al.*, 2022). Por fim, a fronteira tecnológica se desloca para a química fina (23%) e petroquímica verde (8%). Nestes campos, o resíduo se torna um suporte nanoestruturado de alta performance. Aplicações

avançadas, como o uso de nanopartículas de paládio ancoradas em mármore para acoplamentos C-C (Chopra *et al.*, 2022) e a síntese de estruturas mesoporosas para condensação de aldeídos (Kannapu *et al.*, 2021), demonstraram que esses resíduos minerais podem substituir materiais sintéticos de alto custo em sínteses de alto valor agregado.

Dada a relevância dos resultados encontrados, para todos os eixos temáticos foram selecionados artigos para análise expositiva detalhada. A escolha foi orientada com base nas métricas bibliométricas *CiteScore* (CS) e o Fator de Impacto (FI), que avaliam a frequência de citações e a visibilidade dos periódicos na comunidade científica (apresentados no Quadro 1), de modo a priorizar os trabalhos publicados em periódicos com maior impacto técnico-científico.

Tamim *et al.* (2024) investigaram a pirólise de baixa temperatura (380 °C) de óleo de cozinha residual para a produção de bioquerosene (*bio-jet fuel*), utilizando resíduos de mármore como catalisadores de baixo custo. De acordo com o trabalho, o uso de 3% de resíduo mineral (composto por calcita e dolomita) permitiu alcançar um rendimento de produto líquido de 56,46%, demonstrando uma elevada capacidade de desoxigenação ao reduzir a concentração de ácidos carboxílicos de 49% (processo sem catalisador) para menos de 4%. Em termos de composição química, o biocombustível obtido apresentou 80% de hidrocarbonetos na faixa C_8-C_{16}, com teores específicos de 43,55% de hidrocarbonetos lineares, 11,1% de cíclicos e 1,02% de aromáticos. Os autores destacam que a mistura de dolomita e calcita presente no resíduo facilitou a dissociação das ligações C–O dos triglicerídeos, comprovando que o uso desses resíduos minerais sem pré-tratamento é uma estratégia eficiente para aumentar a seletividade de hidrocarbonetos no eixo de bioenergia.

Ferreira *et al.* (2019) investigaram o aproveitamento de resíduos de granito como catalisador no processo Foto-Fenton Solar heterogêneo, aplicados ao tratamento de efluentes têxteis. O material, proveniente do beneficiamento de granitos no Espírito Santo, foi submetido a secagem, moagem e separação magnética, isolando a fração ferrosa ativa. A caracterização por Mössbauer, DRX, Raman e MEV-EDS revelou a presença de ferro metálico ($\alpha - Fe^0$), magnetita (Fe_3O_4) e hematita ($\alpha - Fe_2O_3$). O catalisador demonstrou elevada eficiência na degradação do corante Reactive Orange 122, atingindo 100% de descoloração em pH 3,0 e 91% em pH 6,5 após 75 minutos de reação. A estabilidade foi confirmada pela baixa lixiviação de ferro (2,38 mg/L em pH 3,0 e 0,542 mg/L em pH 6,5), dentro dos limites da legislação ambiental. A constante cinética de 0,0684 min^{-1} (em pH = 3) e 0,0467 min^{-1} (em pH= 6,5) reforçou a viabilidade do resíduo de granito como alternativa sustentável e de baixo custo para o tratamento de efluentes industriais complexos.

Ikram e Saharan (2025) investigaram a valorização do glicerol, um coproduto da indústria de biodiesel, para a síntese de produtos de química fina, especificamente o ácido lático e hidrogênio, utilizando CaO derivado de resíduos de mármore como catalisador. O catalisador foi obtido a partir do pó de mármore tratado com ácido nítrico e calcinado a 850 °C, resultando num material de alta pureza. Sob as condições otimizadas de reação (razão molar catalisador/glicerol de 0,3, 290 °C e 150 min), o estudo alcançou um rendimento máximo de ácido lático de 43 mol% e uma produção de hidrogênio de 5,25 mol. Além dos produtos principais, foi identificada a formação de outros ácidos orgânicos de valor comercial, como o isovalérico e o acético. O trabalho demonstra que a transformação química do mármore em CaO oferece uma rota sustentável e economicamente viável para a produção de precursores químicos de alto valor.

Kannapu *et al.* (2021) estudaram a conversão de n-propanal para a produção de 2-metil-2-pentenal (um precursor de combustível e intermediário de petroquímica verde) através da reação de autocondensação aldólica, utilizando o catalisador AMW-SBA-15. O material foi desenvolvido a partir de resíduos de mármore ativados (AMW), compostos essencialmente por íons Ca^{2+} e Mg^{2+} incorporados a um suporte mesoporoso. Foram testados catalisadores com diferentes proporções de resíduo (6, 12 e 18% em peso) em um reator de leito fixo sob temperaturas de 350 a 425 °C. Os resultados mostraram que o catalisador 12AMW-SBA-15 obteve o melhor desempenho, alcançando uma conversão de n-propanal de 75% e uma seletividade para o composto C_6 de 81% a 375 °C, mantendo a estabilidade por 12 horas. A eficiência superior foi atribuída à elevada área superficial e à alta hidrofobicidade do material, que evitou a hidratação dos sítios ativos durante a reação, consolidando o uso de resíduos de rochas ornamentais como uma estratégia sustentável para a síntese de compostos químicos industriais.

Em síntese, a análise cruzada dos trabalhos citados evidencia a versatilidade dos resíduos de rochas ornamentais aplicados à catálise heterogênea. O aproveitamento desses materiais na preparação de catalisadores eficientes pode reduzir custos operacionais frente aos catalisadores comerciais, ao mesmo tempo em que reforça a sustentabilidade e os princípios da química verde. A incorporação de resíduos de mármore e granito nos eixos de bioenergia, catálise ambiental, química fina e petroquímica verde delineia uma rota tecnológica capaz de transformar passivos em insumos de elevado valor agregado, além de abrir novas possibilidades de aplicação e desenvolvimento na área da catálise.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A presente revisão sistemática confirma que a catálise por resíduos de rochas ornamentais não é apenas uma alternativa de "baixo custo", mas uma estratégia de alta performance. Os dados compilados demonstram que, embora o campo de estudo ainda esteja concentrado em nichos específicos, a eficiência alcançada nos eixos de biocombustíveis e tratamento de efluentes com rendimentos e conversões frequentemente superiores a 90%, validam o desempenho desses materiais frente aos catalisadores comerciais.

Apesar dos avanços já registrados, esta revisão evidencia uma lacuna significativa: a produção científica envolvendo resíduos de mármore e granito ainda é bastante limitada. Entre os poucos trabalhos disponíveis, observa-se uma tendência de direcionamento para aplicações em biodiesel, o que reforça que o potencial desses resíduos permanece amplamente inexplorado. Assim, torna-se imprescindível ampliar o escopo das investigações, incorporando novas arquiteturas catalíticas e rotas alternativas.

A evolução para os eixos de química fina e petroquímica verde sinaliza que, nos próximos anos, esses materiais têm a possiblidade de serem protagonistas na produção de fármacos e químicos renováveis. O sucesso obtido nas aplicações atuais deve servir como alicerce para que futuras pesquisas preencham as lacunas de conhecimento existentes, promovendo a consolidação da economia circular na indústria mineral e convertendo passivos ambientais em ativos estratégicos para a química verde global.

REFERÊNCIAS

[1] ABIROCHAS - Associação Brasileira da Indústria de Rochas Ornamentais. **Balanço das exportações e importações brasileiras de rochas ornamentais no período de janeiro a novembro de 2022.** Disponível em:https://abirochas.com.br/wp-content/uploads/2022/01/Informe-06_2022-Exportac%CC%A7o%CC%83es-janeiro-novembro-2022.pdf http://abirochas.com.br/wp-content/uploads/2018/06/Panorama/Consumo_Interno_Aparente.pdf. Acesso em: 29 nov. 2025.

[2] ABIROCHAS- Associação Brasileira da indústria de Rochas Ornamentais. **Balanço do setor brasileiro de rochas ornamentais e de revestimento em 2023. Informe 01/2024.** Brasília/DF, 2024. Disponível em: https://abirochas.com.br/wp-content/uploads/2024/03/Exporta_Importa-Janeiro-2024.pdf Acesso em: 29 nov. 2025.

[3] ABU-GHAZALA, A. H.; ABDELHADY, H. H.; ABD EL-MOGHNY, M. G.; SAIED, B. B.; SAYED, A. H.; KENAWY, S. T.; KHALIFA, O. H.; RWASH, M. A.; EL-DEAB, M. S. Boosting biodiesel production from WCO utilizing marble waste powder as precursor for CaO/K_2CO_3 nanocatalyst at low temperature via RSM optimization. **RSC Advances,** v. 15, n. 37, p. 30829-30848, 2025.

[4] ABU HANIEH, A.; ABDELALL, S.; HASAN, A. Sustainable development of stone and marble sector in Palestine. **Journal of Cleaner Production,** v. 84, p. 581-588, 2014.

[5] ALEIXO, F. C.; FARIA, D. N.; FERNANDEZ, J. V.; CIPRIANO, D. F.; RODRIGUES, J. G. A.; BRITO, G. M.; SCHETTINO, M. A., JR.; BOLSONI, A.; BRANDAO, G. P.; SILVEIRA, L. L. L.; FREITAS, J. C. C. Optimization of catalyst synthesis using ornamental stone waste supported on activated carbon for enhancing biodiesel production efficiency. **ACS Omega,** v. 10, n. 29, p. 31536-31548, 2025a.

[6] ALEIXO, F. C.; FARIA, D. N.; FERNÁNDEZ, J. V.; SANTORO, M. C.; CIPRIANO, D. F.; SCHETTINO JR, M. A.; SILVEIRA, L. L. L.; FREITAS, J. C. C. Estudo de catalisadores heterogêneos sintetizados a partir de resíduos de rochas ornamentais aplicados para obtenção de biodiesel. **Revista Virtual de Química,** v. 17, n. 2, p. 131-145, 2025b.

[7] ALIABDO, A. A.; ABD ELMOATY, A. E. M.; AUDA, E. M. Re-use of waste marble dust in the production of cement and concrete. **Construction and Building Materials,** v. 50, p. 28-41, 2014.

[8] ALMADA, B. S.; MELO, L. D. S.; SILVA, G. J. B.; SANTOS, W. J. D.; AGUILAR, M. T. P. Effect of the waste ornamental rocks on the hydration and life cycle of Portland cement composites. **Construction and Building Materials**, v. 395, 2023.

[9] ALMEIDA, L. N. B.; JOSUE, T. G.; NOGUEIRA, O. H. L.; RIBAS, L. S.; FUZIKI, M. E. K.; TUSSET, A. M.; SANTOS, O. A. A.; LENZI, G. G. The Adsorptive and Photocatalytic Performance of Granite and Basalt Waste in the Discoloration of Basic Dye. **Catalysts,** v. 12, n. 10, 2022.

[10] ARORA, S.; GOSU, V.; KUMAR, U. K. A.; ZHANG, T. C.; SUBBARAMAIAH, V. A novel Ce-CaO/MgO catalyst derived from marble waste through green synthesis route for glycerol carbonate synthesis. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis,** v. 132, n. 2, p. 839-858, 2021.

[11] BARGOLE, S. S.; SINGH, P. K.; GEORGE, S.; SAHARAN, V. K. Valorisation of low fatty acid content waste cooking oil into biodiesel through transesterification using a basic heterogeneous calcium-based catalyst. **Biomass and Bioenergy**, v. 146, 2021.

[12] BUYUKSAGIS, I. S.; UYGUNOGLU, T.; TATAR, E. Investigation on the usage of waste marble powder in cement-based adhesive mortar. **Construction and Building Materials,** v. 154, p. 734-742, 2017.

[13] CEDEX- CENTRO DE ESTUDIOS Y EXPERIMENTACIÓN DE OBRAS PÚBLICAS. Piedra ornamental. In: **Catálogo de residuos utilizables en construcción**. Ficha "Piedra ornamental", novembro 2015. Disponível em: https://www.cedexmateriales.es/catalogo-de-residuos/41/piedra-ornamental/. Acesso em: 21 nov. 2025.

[14] CHOPRA, J.; DAYMA, V.; MANDAL, A.; BAROLIYA, P. K.; MAITI, D. An Unprecedented Valorisation of Marble Slurry Waste Material as Solid Support for Palladium-Catalysed Heck and Suzuki Reactions. **ChemistrySelect,** v. 7, n. 27, 2022.

[15] FARIA, R. A.; COSTA, E. A. S. C.; REIS, M. B.; DE AZEVEDO, A. R. G.; MONTEIRO, S. N.; VIEIRA, C. M. F. Development of novel granite waste incorporated epoxy matrix permeable composite pavements characterized by physical, mechanical and hydraulic properties in comparison to commercial pavements. **Construction and Building Materials,** v. 491, p. 142818, 2025.

[16] FERREIRA, S. A. D.; DONADIA, J. F.; GONÇALVES, G. R.; TEIXEIRA, A. L.; FREITAS, M. B. J. G.; FERNANDES, A. A. R.; LELIS, M. F. F. Photocatalytic performance of granite waste in the decolorization and degradation of Reactive Orange 122. **Journal of Environmental Chemical Engineering,** v. 7, n. 3, 2019.

[17] GESOĞLU, M.; GÜNEYISI, E.; KOCABAĞ, M. E.; BAYRAM, V.; MERMERDAŞ, K. Fresh and hardened characteristics of self compacting concretes made with combined use of marble powder, limestone filler, and fly ash. **Construction and Building Materials,** v. 37, p. 160-170, 2012.

[18] GUEDES, D.G.; CUNHA, M. E.; GOMES ARAÚJO, R.; SILVA, A. L. D.; GUEDES DE LIMA, M.; GONDIM NEPOMUCENO, F.; FIGUEIREDO DE MELO COSTA, A. C. Scaffolds magnéticos de quitosana e/ou Hidroxiapatita para regeneração de tecido ósseo: uma revisão sistemática. **RECIMA21 - Revista Científica Multidisciplinar - ISSN 2675-6218,** v. 4, n. 3, 2023.

[19] HARTATI, H.; FIRDA, P. B. D.; PRASETYOKO, D.; ANGGORO, D. D.; BAHRUJI, H.; SAKTI, S. C. W.; HOLILAH, H.; NUGRAHA, R. E. Conversion of volcano mud and marble waste to Ni/Ca/ZSM-5 catalyst for bio-jet fuel production from waste cooking oil and the effect of Ni loading. **Fuel,** v. 400, 2025.

[20] IKRAM, M. M.; SAHARAN, V. K. Valorization of glycerol into lactic acid and hydrogen using CaO catalyst derived from marble waste. **Journal of Material Cycles and Waste Management,** v. 27, n. 5, p. 3222-3237, 2025.

[21] KANNAPU, H. P. R.; YADAGIRI, J.; MOOGI, S.; KWON, E. E.; LAM, S. S.; PARK, Y.-K. Natural marble powder-modified SBA-15 as an efficient catalyst for the selective production of 2-methyl-2-pentenal from n-propanal self-aldol condensation. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 94, p. 448-456, 2021.

[22] LOZANO-LUNAR, A.; TAPIA, G. P.; FERNÁNDEZ-RODRÍGUEZ, J. M.; JIMÉNEZ, J. R.; MERINO-LECHUGA, A. M. Use of ornamental rock mining waste as secondary raw material for sustainable self-compacting mortar production. **Journal of Building Engineering,** v. 111, 2025.

[23] MANCA, P. P.; ORRÙ, G.; DESOGUS, P. Recycling of sludge from ornamental stone processing as resource in civil constructions. **International Journal of Mining, Reclamation and Environment,** v. 29, n. 2, p. 141-155, 2015.

[24] MEIRA DE SOUZA, L. G.; SANTOS, N. R.; CAVALCANTE, A. G.; MEIRA DE SOUZA, L. G. V.; COSTA, L. C. F. Composite utilizing residues of marble and granite for building popular homes. **Journal of Building Engineering,** v. 9, p. 192-197, 2017.

[25] MOREIRA, J. M. S.; MANHÃES, J. P. V. T.; HOLANDA, J. N. F. Reaproveitamento de resíduo de rocha ornamental proveniente do Noroeste Fluminense em cerâmica vermelha. **Cerâmica,** v. 51, p. 180-186, 2005.

[26] MOURA, M. N.; CAMPOS, A. C. S.; NEVES, V. L. O.; POLONINI, V. P.; ALMEIDA, J. R.; MAGNAGO, L. B.; FERREIRA, S. A. D.; MARQUES, F. C.; DE FREITAS, M.; LELIS, M. F. F. Aplicação da Lama de beneficiamento de rochas ornamentais como catalisador no processo Foto Fenton para a descoloração de corante em solução aquoso. **Química Nova**, v. 47, p. 1-9, 2024.

[27] NAYAK, S. K.; SATAPATHY, A.; MANTRY, S. J. J. O. B. E. Use of waste marble and granite dust in structural applications: A review. **Journal of Building Engineering**, v. 46, p. 103742, 2021.

[28] PACHECO-MENOR, M. C.; PEREIRA, M. F. C.; DE BRITO, J.; FLORES-COLEN, I. Diabase fine waste for its use in cement-based mortar: Technical remarks, characterization and benefits for the industry. **Construction and Building Materials**, v. 489, p. 142180, 2025.

[29] PASSALINI, P. G. S.; ALVES, A. E.; CORDEIRO, T. C.; FARIA, R. D. T.; HOLANDA, J. N. F. The Valorization of Marble Waste to Synthesize a Novel Calcium Niobate–Magnesium Niobate Composite and an Investigation of Its Thermophysical Properties. **Processes,** v. 13, n. 4, 2025.

[30] REBELLO, T. A.; ZULCÃO, R.; CALMON, J. L.; GONÇALVES, R. F. Comparative life cycle assessment of ornamental stone processing waste recycling, sand, clay and limestone filler. **Waste Management and Research,** v. 37, n. 2, p. 186-195, 2019.

[31] REGIS, R. C.; MIRANDA, A. C. B.; BERNARDO, L. H. D. C.; IRINEU, M. B.; SOUSA LOBO, C. J. D.; NOGUEIRA, R. E. F. Q. Reaproveitamento de detritos da indústria de rochas ornamentais como estratégia de mitigação ambiental. **Caderno Pedagógico,** v. 21, n. 4, 2024.

[32] REIS, A. S; ALVAREZ, C. E**. A sustentabilidade e o resíduo gerado no beneficiamento das rochas ornamentais.** In: IV Encontro Nacional e II Encontro Latino-americano sobre Edificações e Comunidades Sustentáveis, 2007, Vitória. Anais [...]. Vitória: Universidade Federal do Espírito Santo, 2007. Disponível em: https://lpp.ufes.br/sites/lpp.ufes.br/files/field/anexo/2007_artigo_009.pdf. Acesso em: 29 nov. 2025.

[33] SALES, H. B.; OLIVEIRA, M. S.; SILVA, A. L.; PEREIRA, H. L.; COSTA, A.; ALVES, M. C. F. Utilization of ornamental rock waste as a catalytic support for alpha-MoO_3 in biodiesel production. **Science Report**, v. 15, n. 1, p. 19152, 2025.

[34] SCOLARO, T. P.; SILVESTRO, L.; RUVIARO, A. S.; DE AZEVEDO, A. R. G.; MONTEIRO, S. N.; PELISSER, F. Effect of Ornamental Stone Waste Incorporation on the Rheology, Hydration, Microstructure, and CO_2 Emissions of Ordinary Portland Cement. **Materials**, v. 15, n. 2, 2022.

[35] SEGADÃES, A. M.; CARVALHO, M. A.; ACCHAR, W. Using marble and granite rejects to enhance the processing of clay products. **Applied Clay Science**, v. 30, p. 42-52, 2005.

[36] SINGH, S.; NAGAR, R.; AGRAWAL, V. Performance of granite cutting waste concrete under adverse exposure conditions. **Journal of Cleaner Production,** v. 127, p. 172-182, 2016.

[37] TAMIM, R.; PRASETYOKO, D.; JOVITA, S.; NI'MAH, Y. L.; NUGRAHA, R. E.; HOLILAH, H.; BAHRUJI, H.; YUSOP, R.; ASIKIN-MIJAN, N.; JALIL, A. A.; HARTATI, H.; ANGGORO, D. D. Low temperature pyrolysis of waste cooking oil using marble waste for bio-jet fuel production. **Renewable Energy,** v. 232, 2024.

[38] TRIBECK, R. P.; DE-CARLI, E.; SILVA, A. Q.; SINGH, A. S. Gestão ambiental para o reaproveitamento de resíduos no beneficiamento de rochas ornamentais: um estudo de caso em uma empresa de irati - pr. **Revista Livre de Sustentabilidade e Empreendedorismo,** v. 6, n. 5, p. 164-190, 2021.

[39] VACCARO, C.; AQUILANO, A.; MARROCCHINO, E. Alternative Sources of Raw Materials for the Ceramic Industry through Granite Waste Recycling: A Case Study from Buddusò, Sardinia, Italy. **Applied Sciences**, v. 14, n. 17, p. 7967, 2024.

[40] VIEIRA, A. Z; DUARTE, L. C. Reaproveitamento de resíduos do beneficiamento de rochas ornamentais: o design como ferramenta de valorização. In: **ENCONTRO DE SUSTENTABILIDADE EM PROJETO – ENSUS**, 9., 2021, Florianópolis. Anais [...]. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2021. Disponível em: https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/228933/vol%2003%20-71-82.pdf?sequence=1. Acesso em: 21 nov. 2025.

Capítulo 2

ZIF-67 (Estrutura Zeolítica de Imidazolato): revisão sistemática da aplicação potencial de remoção de fármacos em efluentes

Gleydis Manalig Pereira Dantas
Iuri Laurindo de Oliveira
Helder de Pereira Lucena
Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa

Resumo: A poluição é um problema atual e preocupante. O processo de adsorção é considerado superior em comparação com outros métodos tradicionais devido à conveniência, fácil operação e simplicidade de design. Além disso, esse processo pode remover/minimizar diferentes tipos de poluentes e, portanto, tem maior aplicabilidade no controle da poluição da água. Uma característica fundamental para adsorventes eficientes é a sua alta porosidade, maior área de superfície e a necessidade de um menor tempo para o equilíbrio de adsorção. Portanto, é importante destacar que o ZIF-67 (Estrutura Zeolítica de Imidazolato) apresenta tais características, tornando-o uma excelente escolha como material nanoadsorvente e fotocatalisador. Esses materiais ZIFs estão se tornando cada vez mais atraentes devido às condições menos severas de síntese em comparação com a síntese de zeólitas, que requer altas temperaturas. Além disso, sua área de superfície específica é maior do que a área de superfície da maioria dos materiais porosos convencionais. Essas características podem ser amplificadas e melhoradas pela adição de outros materiais adsorventes à sua estrutura. Assim, com o objetivo de aprofundar o conhecimento sobre o potencial de adsorção do ZIF-67, este trabalho foi desenvolvido por meio de uma revisão bibliográfica sistemática que possibilitou avaliar a adsorção do ZIF-67 e o quanto esse pode reduzir a toxicidade de efluentes. Para tal, a metodologia foi realizada em diferentes etapas: a primeira, com o estabelecimento de palavras-chave estratégia de busca; busca nas bases de dados PubMed, Science Direct e EMBASE, a segunda adotando filtros de apenas artigos de pesquisa e publicados no período de 2019 a 2024. Os resultados dos artigos analisados apresentaram capacidade de adsorção com taxas de remoção acima de 80%.

Palavras-chave: adsorção; Fármaco; remoção.

1. INTRODUÇÃO

A utilização do processo de adsorção para remoção de contaminantes tem se destacado, especialmente devido à variedade de materiais adsorventes disponíveis. Desde 1995, uma nova classe de materiais porosos conhecidos como MOFs (Metal Organic Frameworks) tem sido desenvolvida e cada vez mais explorada em diversos campos, proporcionando uma degradação eficaz de poluentes devido à sua estrutura cristalina porosa única (Lin; Chen; Phattarapattamawong, 2016; XU; Feng; Wan; Wang *et al.*, 2024).

Os ZIFs (estruturas de imidazolato zeolítica), pertencentes aos MOFs, oferecem inúmeras vantagens associadas às suas diversas estruturas, tamanhos de poros, estabilidade química e alta área de superfície, resultando em uma diversidade de aplicações. São excelentes adsorventes, capazes de adsorver moléculas de diferentes tamanhos (Son; Ryu; Kim, 2020).

O ZIF-67, uma estrutura metal-orgânica zeolítica composta por cobalto e imidazalato, destaca-se pelas sua alta área superficial e porosidade ajustável, tornando-o uma escolha promissora para diversas aplicações, incluindo catálise, armazenamento de gases e, especialmente, remoção de poluentes ambientais (Li; Yan; Hu; Feng *et al.*, 2021; Ou; Sheu; Chang; Verpoort *et al.*, 2021; Wang; Han; Feng; Zhou *et al.*, 2016). Ademais dessas, possui alta estabilidade térmica e química, e sua preparação é simples, garantindo alta eficiência no processo de fabricação (Liu; Liu; Zhang; Chen *et al.*, 2024).

A eficiência do ZIF-67 pode ser significativamente aprimorada por meio de estratégias de funcionalização superficial e da formação de compósitos com outros materiais, como óxidos de grafeno, o que amplia sua estabilidade estrutural, favorece a transferência de carga e potencializa sua aplicabilidade em processos ambientais (Smith; Lachance; Zeng; Liu *et al.*, 2019; Yan; Huang; Han; Gao *et al.*, 2019). Ademais, sua relevância ambiental aliada ao potencial de aplicação em escala industrial reforça a necessidade de investigações contínuas voltadas à otimização de seu desempenho e à compreensão aprofundada dos mecanismos envolvidos (Chen; Argandona; Melle; Rampal *et al.*, 2024; Hossain; Qin; Li; Duan, 2022).

Paralelamente, a poluição hídrica tem se configurado como uma das mais graves problemáticas ambientais da atualidade em escala global. Dentre os diversos contaminantes presentes no meio aquático, os fármacos destacam-se como poluentes emergentes e persistentes, em razão de sua contínua introdução nos corpos d'água. Quantidades significativas dessas substâncias são liberadas no ambiente principalmente por meio da excreção humana e animal, na forma inalterada ou como metabólitos, uma vez que não são completamente absorvidas e metabolizadas pelos organismos. Nesse contexto, os processos de adsorção são reconhecidos como uma das estratégias mais promissoras para o tratamento de águas contaminadas por fármacos, por causa do seu baixo custo operacional, simplicidade de aplicação e redução do impacto ambiental (Chen; He; Shi; Ma *et al.*, 2021).

Esta revisão tem como objetivo analisar criticamente os avanços recentes relacionados ao uso do ZIF-67 na remoção de fármacos em efluentes aquosos, evidenciando suas potencialidades e limitações. Observa-se que, no cenário nacional, os estudos sobre qualidade da água frequentemente adotam parâmetros analíticos distintos e, em muitos casos, não contemplam a quantificação de contaminantes emergentes, o que dificulta a consolidação de estratégias eficazes de mitigação (Montagner; Vidal; Acayaba, 2017). Com isso, o desenvolvimento e a aplicação de adsorventes avançados, capazes de reduzir a carga tóxica de efluentes e promover maior eficiência nos processos de

tratamento, configuram-se como estratégias fundamentais para o aprimoramento das tecnologias de remediação ambiental.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Este estudo de revisão foi iniciado em maio de 2025 e conduzido por meio de busca sistematizada na plataforma Portal de Periódicos CAPES, com acesso via CAFe institucional. A pesquisa foi realizada em três bases de dados internacionais: *ScienceDirect, EMBASE* e *PubMed.* Foram utilizados descritores em língua inglesa, adotando-se como termos principais "ZIF-67" e "adsorption". Para otimizar a sensibilidade e a especificidade da busca, empregaram-se estratégias com operadores booleanos e recursos avançados próprios de cada base.

Na *EMBASE*, utilizou-se a estratégia: 'zif 67'/exp AND 'adsorption'/exp OR 'adsorption', resultando em seis registros. Na *PubMed*, aplicou-se a seguinte combinação: ("zeolitic imidazolate framework-67" [Supplementary Concept]) AND "Adsorption" [MeSH], obtendo-se um artigo. Na ScienceDirect, a busca foi realizada com a expressão "ZIF-67" AND (adsorption), que inicialmente retornou 497 resultados.

Para a base *ScienceDirect*, foram aplicados filtros adicionais, restringindo-se o período de publicação aos últimos cinco anos (2019–2024) e selecionando exclusivamente artigos de pesquisa. Após a aplicação dos critérios de inclusão e exclusão previamente estabelecidos, foram selecionados 10 artigos para compor esta revisão, sendo 9 provenientes da ScienceDirect, 1 da *PubMed* e nenhum da *EMBASE*.

A Tabela 1 apresenta a quantidade de artigos encontros de acordo com a busca descrita e as três bases de dados adotadas para o estudo.

Tabela 1. resultado da busca com a estratégia de busca

Bases de Dados	*String* de busca sem filtros	*String* de busca com filtros	*String de busca com filtros e artigos de acesso aberto*
SCIENCE DIRECT	497	421	22
PubMed	1	-	-
EMBASE	6	-	-

No *Science Direct* adicionando mais um filtro "artigos de acesso aberto", limita-se a 22 artigos. Entretanto, dentre esses artigos não houve o prosseguimento da revisão apenas com o acesso aberto, porque todos se tratavam da adsorção de outras substâncias como: Chumbo, Paládio, bisfenol, tolueno e outros, não foi encontrado para adsorção de fármacos, escopo do trabalho. Dessa forma, a busca teve continuidade com 421 e 9 foram incluídos.

Após realização da pesquisa com a *string* de busca, iniciou-se a etapa de separação dos artigos a serem estudados. A partir de uma leitura prévia dos títulos e resumos foram selecionados os trabalhos que se enquadravam no estudo e excluídos os que não faziam parte da temática. Em seguida foi realizada uma leitura analítica dos textos a serem estudados, e então, foram escolhidos 10 artigos pertinentes ao objetivo.

A avaliação desses artigos foi realizada a partir de 4 Questões de Pesquisa (apresentadas na Tabela 2), esse procedimento permite organizar a apresentação dos resultados para que a discussão seja feita de forma clara e concisa seguindo o que fora definido.

Tabela 2. Questões de Pesquisa.

QP1	Qual substância será adsorvida?
QP2	Qual composição do adsorvente?
QP3	O ZIF-67 está funcionalizado?
QP4	Quais fatores influenciam a adsorção do fármaco?

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A aplicação da estratégia de busca descrita na metodologia resultou na seleção de 10 artigos considerados pertinentes ao foco e aos critérios estabelecidos neste estudo. A Tabela 3, contém as informações de identificação (títulos, autores, revista e ano de publicação) desses artigos.

Tabela 3. Principais características e resultados dos 10 estudos selecionados sobre a aplicação do ZIF-67 na remoção de fármacos em efluentes.

ID	Título	Autor(es)	Revista	Ano
A01	Efficient ciprofloxacin removal over Z-scheme ZIF-67/V-$BiOIO_3$ heterojunctions: Insight into synergistic effect between adsorption and photocatalysis	Linghui Meng, Chen Zhao, Tianyu Wang , Hongyu Chu, Chong-Chen Wang	Separation and Purification Technology	2023
A02	A novel self-assembled ZIF-67 hollow prisms for high-efficient simultaneous removal of ciprofloxacin and lead	Xingxing Mao, Yanyang Wu, Xiaocheng Zhang, Yunqi Cai, Bin Wu, Kui Chen, Lijun Ji	Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects	2022
A03	ZIF-67 grows in chitosan-rGO hydrogel beads for efficient adsorption of tetracycline and norfloxacin	Huimin Yang, Shichen Wang, Yixuan Liu, Yue Hu, Weibo Shen	Separation and Purification Technology	2024
A04	Evaluation of the difference in adsorption of amphetamine-type drugs on deep eutectic solvent-functionalized graphene oxide/ZIF-67 composite: Experiment and theoretical calculations	Shurui Cao, Yujie Liuc ,Dewang Ming, Jie Tiana ,Jiade Zhiqiong Chenc	Environmental Research	2024
A05	Different decorated ZIF-67 adsorption performance towards methamphetamine revealed by theoretical and experimental investigations	Fengjiao Song, Shurui Cao, Zhenghong Liu, Hongtao Su, Zhiqiong Chen	Journal of Molecular Liquids	2022
A06	Synthesis of novel zeolitic imidazolate framework (ZIF-67) – zinc oxide (ZnO) nanocomposite (ZnO@ZIF-67) and potential adsorption of pharmaceutical (tetracycline (TCC)) from water	S. A. R. Ahmadi, M.R. Kalaee, O. Moradi, F. Nosratinia, M. Abdouss	Journal of Molecular Structure	2022

Tabela 3. Principais características e resultados dos 10 estudos selecionados sobre a aplicação do ZIF-67 na remoção de fármacos em efluentes. (continuação)

ID	Título	Autor(es)	Revista	Ano
A07	Kumquat peel-derived biochar to support zeolitic imidazole framework-67 (ZIF-67) for enhancing peracetic acid activation to remove acetaminophen from aqueous solution	Thi-Kim-Tuyen Nguyen, Thanh-Binh Nguyen, Chiu-Wen Chen, Wei-Hsin Chen, Linjer Chen, Shuchen Hsieh, Cheng-Di Dong	Environmental Pollution	2024
A08	Easy-regeneration Mn-doped ZIF-67 derivate adsorbent with ultra-high adsorption capacity for tetracycline hydrochloride in wastewater	Longhui Nie, Yiqiong Yang, Sitian Xin, Caihong Fang, Heng Chen, Naixin Kang	Separation and Purification Technology	2024
A09	In-situ immobilization of ZIF-67 on wood aerogel for effective removal of tetracycline from water	Guanyu Chen, Song He, Guibin Shi, Yuansheng Ma, Chichi Ruan, Xin Jin, Qilin Chen, Xinyu Liu, Huaming Dai, Xianfeng Chen, Dongmei Huang	Chemical Engineering Journal	2021
A10	Efficient removal of oxytetracycline hydrochloride by ZIF-67 coated hollow spherical CuS (CuS-PVP@ZIF-67) under the synergistic effect of adsorption and PMS activation	Xiangdong Zhang, Jian Zhang, Bowen Hou, Xueying Yang, Junlian Ren, Chen Shao	Applied Surface Science	2024

Após leitura integral dos artigos apresentados na Tabela 3, as informações necessárias para responder as Perguntas de Pesquisa QP1, QP2 e QP3 foram extraídas e estão organizadas na Tabela 4.

Tabela 4. Composição do adsorvente e adsorvato.

ID	Substâncias adsorvida	Composição do adsorvente
A01	Ciprofloxacina	ZIF-67/V-$BiOIO_3$
A02	Ciprofloxacina e Pb(II),	Esfera oca de ZIF-67 automontados com nanoparticulas
A03	Tetraciclina e Norflocina	rGO@ZIF-67@CS
A04	anfetamina (MDMA, MAM e AM)	ZMG-DES
A05	SMetanfetamina	MrGO/ZIF
A06	Tetraciclina	ZnO@ZIF-67
A07	Paracetamol	ZIF67@KSB3/PAA
A08	Cloridrato de Tetraciclina	Mn-ZIF-400
A09	Tetraciclina	ZIF-67@WA
A10	Cloridrato de Oxitetraciclina	CuS-PVP@ZIF-67

Os dados apresentados na Tabela 4 indicam que as composições dos adsorventes, não trata do ZIF-67 atuando na remoção sozinho, mas introduzido a outros materiais. Os MOFs são formados por metais de transição (Fe, Co, Mn, Ni, Cu), no caso do ZIF-67 ligado ao Cobalto. Têm cavidades para aprisionar moléculas e absorção em regiões visíveis que modifica a fotoatividade do material. Nesse contexto, as MOFs são investigadas como

fotocatalisadores em virtude de sua elevada área superficial específica e alta porosidade, características que favorecem a difusão de espécies reagentes e o transporte de carga. Adicionalmente, a possibilidade de incorporação de diferentes unidades funcionais à sua estrutura permite a modulação racional de propriedades eletrônicas, ópticas e catalíticas (Candia-Onfray; Rojas; Zanoni; Salazar, 2021).

A seguir os artigos selecionados da Tabela 3 serão brevemente discutidos.

O **A01** apresentou excelente resultado na remoção de ciprofloxacina com uma remoção de (98,4%), formado por uma heterojunção do tipo Z, ZIF-67/V-$BiOIO_3$, ou seja, um material bifuncional, indicando ser um excelente fotocatalizador (meng; zhao; wang; chu *et al.*, 2023).

A02: neste estudo é realizado uma esfera oca de ZIF-67 automontados com nanopartículas e remoção simultânea de poluentes mistos de ciprofloxacina e Pb(II), o processo de adsorção relatado é considerado ultrarrápido (<2 min), e a quantidade média removida foi de 100%, mostrou-se um excelente adsorvente para ambos os casos, pois as maiores capacidades de adsorção para CIP e Pb(II) são 1,586 mg.g e 2,488 mg.g (Lin; Wu; Chen, 2024).

A03: um hidrogel é preparado com quitosana, óxido de grafeno reduzido e o ZIF-67 (rGO@ZIF-67@CS), para remoção de tetraciclina (TC) e norflocina (NOR). O material produzido revelou capacidade máxima de adsorção de 1685.260 mg·g− 1 e 1890,315 $mg \cdot g^{-1}$ para-TC e NOR. Esse sistema foi capaz de remover simultaneamente simultaneamente 91% de TC e 80% de NOR (Yang; Wang; Liu; Hu *et al.*, 2024)

A04: remoção de drogas do tipo anfetamina (MDMA, MAM e AM) em óxido de grafeno funcionalizado com solvente eutético profundo e ZIF-67 (ZMG-DES). Os resultados dos experimentso mostraram que a adsorção máxima de MDMA (933,652 $\mu g \cdot g^{-1}$) foi 2,3 e 2,8 vezes maior que a de MAM (412,849 $\mu g \cdot g^{-1}$) e AM (328,652 $\mu g \cdot g^{-1}$) taxa de remoção 96,76%, 74,33%, 61,35%. Esse valores foram inluenciados principalmente pelas propriedades do contaminante, como hidrofobicidade, grupos funcionais e tamanho molecular (Cao; Liu; Ming; Tian *et al.*, 2024)

A05: remoção de metanfetamina, sistema de óxido de grafeno e ZIF-67 (MrGO/ZIF) formou uma estrutura de poros escalonada apresentando capacidade adsortiva e uma boa reciclabilidade, podendo ser usado em até 5 ciclos com adsorção de 90% (Song; Cao; Liu; Su *et al.*, 2022).

A06: estrutura formada por ZIF-67 e nanocompósito de óxido de zinco (ZnO@ZIF-67) atuando na remoção de tetraciclina. Concluiu-se que o pH 8 foi o mais eficiente para a remoção do fármaco com capacidade de 80%. O processo foi caracterizado como predominantemente de adsorção física (fisisorção) e apresentou natureza exotérmica. (Ahmadi; Kalaee; Moradi; Nosratinia *et al.*, 2022).

A07: ZIF-67 dopado com bicarbonato de sódio e modificado com biocarvão derivado de cascas de kumquat (ZIF-67@KSB3), associado à ativação aprimorada do ácido peracético (PAA), formando o sistema fotocatalítico heterogêneo ZIF-67@KSB3/PAA, foi aplicado na degradação de paracetamol. O material manteve eficiência de remoção de 86% após cinco ciclos consecutivos, evidenciando boa estabilidade e reciclabilidade. Em ampla faixa de pH (3–9), o sistema apresentou eficiência superior a 90% em condições ideais, atingindo 94,3% de eliminação do paracetamol sob dosagem de catalisador de 200 mg L^{-1}, concentração de PAA de 0,4 mM e pH = 7 (Nguyen; Nguyen; Chen; Chen *et al.*, 2024).

A08: O ZIF-67 foi calcinado a 400 °C em atmosfera de ar e, posteriormente, dopado com manganês por meio de tratamento térmico, resultando no material denominado Mn-ZIF-400. O material apresentou elevada capacidade adsortiva para cloridrato de tetraciclina, com q_max de 1191,5 $mg \cdot g^{-1}$ a 308 K e pH 4, mantendo desempenho eficiente em ampla faixa de pH (3–10) (Nie; Yang; Xin; Fang *et al.*, 2024).

A09 O compósito ZIF-67 suportado em aerogel de madeira (ZIF-67@WA) foi aplicado na remoção de tetraciclina, apresentando capacidade adsortiva de 273,84 $mg \cdot g^{-1}$ a 298 K. A eficiência de remoção reduziu de 94,09% para 80,27% após três ciclos consecutivos, indicando que o material pode ser reutilizado por até três ciclos com desempenho satisfatório. Do ponto de vista termodinâmico, o processo foi classificado como endotérmico e espontâneo (Chen; He; Shi; Ma *et al.*, 2021).

A10 O ZIF-67 foi funcionalizado com nanopartículas de sulfeto de cobre (CuS) e poli(vinilpirrolidona) (PVP), um polímero não iônico de caráter anfifílico, originando o compósito CuS-PVP@ZIF-67. O material foi aplicado na remoção de cloridrato de oxitetraciclina, alcançando taxa de remoção de 94,82% em apenas 20 minutos. Além disso, o compósito pôde ser eficientemente recuperado por filtração a vácuo e reutilizado, evidenciando potencial para aplicações práticas (Zhang; Zhang; Hou; Yang *et al.*, 2024).

4. CONCLUSÃO

Com base na análise dos estudos publicados nos últimos cinco anos, verifica-se que o zif-67 apresenta elevado potencial para a remoção de poluentes, especialmente fármacos classificados como contaminantes emergentes. sua alta área superficial, porosidade bem definida e presença de sítios metálicos coordenativamente insaturados favorecem interações intermoleculares específicas, contribuindo para elevados desempenhos adsortivos e fotocatalíticos.

A modificação do ZIF-67 por meio da incorporação de outros materiais ou dopantes tem se mostrado uma estratégia eficiente para potencializar suas propriedades estruturais, eletrônicas e catalíticas, resultando em melhorias significativas na eficiência de remoção. os mecanismos envolvidos incluem predominantemente quimissorção, embora processos de fisissorção também possam ocorrer, dependendo das condições experimentais e da natureza do contaminante.

Entre os principais parâmetros que influenciam o desempenho do material destacam-se o pH do meio, o tempo de contato, a dosagem do adsorvente e a concentração inicial do poluente. De modo geral, os resultados demonstram que o ZIF-67 e seus compósitos representam alternativas promissoras para o tratamento de efluentes, contribuindo para a mitigação da liberação de substâncias tóxicas no ambiente aquático.

REFERÊNCIAS

[1] AHMADI, S. A. R.; KALAEE, M. R.; MORADI, O.; NOSRATINIA, F. et al. Synthesis of novel zeolitic imidazolate framework (ZIF-67) – zinc oxide (ZnO) nanocomposite (ZnO@ZIF-67) and potential adsorption of pharmaceutical (tetracycline (TCC)) from water. Journal of Molecular Structure, 1251, p. 132013, 2022/03/05/ 2022.

[2] CANDIA-ONFRAY, C.; ROJAS, S.; ZANONI, M. V. B.; SALAZAR, R. J. C. O. i. E. An updated review of metal–organic framework materials in photo(electro)catalytic applications: From CO_2 reduction to wastewater treatments. 26, p. 100669, 2021.

[3] CAO, S.; LIU, Y.; MING, D.; TIAN, J. et al. Evaluation of the difference in adsorption of amphetamine-type drugs on deep eutectic solvent-functionalized graphene oxide/ZIF-67 composite: Experiment and theoretical calculations. Environmental Research, 249, p. 118356, 2024/05/15/ 2024.

[4] CHEN, G.; HE, S.; SHI, G.; MA, Y. et al. In-situ immobilization of ZIF-67 on wood aerogel for effective removal of tetracycline from water. Chemical Engineering Journal, 423, p. 130184, 2021/11/01/ 2021.

[5] CHEN, X.; ARGANDONA, S. M.; MELLE, F.; RAMPAL, N. et al. Advances in surface functionalization of next-generation metal-organic frameworks for biomedical applications: Design, strategies, and prospects. Chem, 10, n. 2, p. 504-543, 2024/02/08/ 2024.

[6] HOSSAIN, M.; QIN, B.; LI, B.; DUAN, X. Synthesis, characterization, properties and applications of two-dimensional magnetic materials. Nano Today, 42, p. 101338, 2022/02/01/ 2022.

[7] LI, X.; YAN, X.; HU, X.; FENG, R. et al. Enhanced adsorption and catalytic peroxymonosulfate activation by metal-free N-doped carbon hollow spheres for water depollution. Journal of Colloid and Interface Science, 591, p. 184-192, 2021/06/01/ 2021.

[8] LIN, K.-Y. A.; CHEN, Y.-C.; PHATTARAPATTAMAWONG, S. Efficient demulsification of oil-in-water emulsions using a zeolitic imidazolate framework: Adsorptive removal of oil droplets from water. Journal of Colloid and Interface Science, 478, p. 97-106, 2016/09/15/ 2016.

[9] LIN, M.; WU, J.; CHEN, Z. A novel self-assembled ZIF-67 hollow prisms for high-efficient simultaneous removal of ciprofloxacin and lead. Applied Surface Science, 652, p. 159350, 2024/04/15/ 2024.

[10] LIU, C.; LIU, Y.; ZHANG, Y.; CHEN, W. et al. Synergistic expression of ZIF-67 and amphiphilic polymer hydrogel in multi-mode liquid chromatographic separation. Separation and Purification Technology, 349, p. 127827, 2024/12/03/ 2024.

[11] MENG, L.; ZHAO, C.; WANG, T.; CHU, H. et al. Efficient ciprofloxacin removal over Z-scheme ZIF-67/V-$BiOIO_3$ heterojunctions: Insight into synergistic effect between adsorption and photocatalysis. Separation and Purification Technology, 313, p. 123511, 2023/05/15/ 2023.

[12] MONTAGNER, C. C.; VIDAL, C.; ACAYABA, R. D. CONTAMINANTES EMERGENTES EM MATRIZES AQUÁTICAS DO BRASIL: CENÁRIO ATUAL E ASPECTOS ANALÍTICOS, ECOTOXICOLÓGICOS E REGULATÓRIOS. Química Nova, 40, 2017.

[13] NGUYEN, T.-K.-T.; NGUYEN, T.-B.; CHEN, C.-W.; CHEN, W.-H. et al. Kumquat peel-derived biochar to support zeolitic imidazole framework-67 (ZIF-67) for enhancing peracetic acid activation to remove acetaminophen from aqueous solution. Environmental Pollution, 350, p. 123970, 2024/06/01/ 2024.

[14] NIE, L.; YANG, Y.; XIN, S.; FANG, C. et al. Easy-regeneration Mn-doped ZIF-67 derivate adsorbent with ultra-high adsorption capacity for tetracycline hydrochloride in wastewater. Separation and Purification Technology, 338, p. 126429, 2024/06/19/ 2024.

[15] OU, J.-H.; SHEU, Y.-T.; CHANG, B. K.; VERPOORT, F. et al. Application of zeolitic imidazolate framework for hexavalent chromium removal: A feasibility and mechanism study. Water Environment Research, 93, n. 10, p. 1995-2009, 2021/10/01 2021.

[16] SMITH, A. T.; LACHANCE, A. M.; ZENG, S.; LIU, B. et al. Synthesis, properties, and applications of graphene oxide/reduced graphene oxide and their nanocomposites. Nano Materials Science, 1, n. 1, p. 31-47, 2019/03/01/ 2019.

[17] SON, Y.-R.; RYU, S. G.; KIM, H. S. Rapid adsorption and removal of sulfur mustard with zeolitic imidazolate frameworks ZIF-8 and ZIF-67. Microporous and Mesoporous Materials, 293, p. 109819, 2020/02/01/ 2020.

[18] SONG, F.; CAO, S.; LIU, Z.; SU, H. et al. Different decorated ZIF-67 adsorption performance towards methamphetamine revealed by theoretical and experimental investigations. Journal of Molecular Liquids, 364, p. 119950, 2022/10/15/ 2022.

[19] WANG, L.; HAN, Y.; FENG, X.; ZHOU, J. et al. Metal–organic frameworks for energy storage: Batteries and supercapacitors. Coordination Chemistry Reviews, 307, p. 361-381, 2016/01/15/ 2016.

[20] XU, X.; FENG, F.; WAN, Z.; WANG, Y. et al. Rapid electron transfer reinforced by interfacial Co-O bonding in MOF/COF hybrids for highly efficient degrade tetracycline by activating peroxymonosulfate. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 689, p. 133686, 2024/05/20/ 2024.

[21] YAN, J.; HUANG, Y.; HAN, X.; GAO, X. et al. Metal organic framework (ZIF-67)-derived hollow CoS2/N-doped carbon nanotube composites for extraordinary electromagnetic wave absorption. Composites Part B: Engineering, 163, p. 67-76, 2019/04/15/ 2019.

[22] YANG, H.; WANG, S.; LIU, Y.; HU, Y. et al. ZIF-67 grows in chitosan-rGO hydrogel beads for efficient adsorption of tetracycline and norfloxacin. Separation and Purification Technology, 330, p. 125208, 2024/02/01/ 2024.

[23] ZHANG, X.; ZHANG, J.; HOU, B.; YANG, X. et al. Efficient removal of oxytetracycline hydrochloride by ZIF-67 coated hollow spherical CuS (CuS-PVP@ZIF-67) under the synergistic effect of adsorption and PMS activation. Applied Surface Science, 643, p. 158663, 2024/01/15/ 2024.

Capítulo 3

Desenvolvimento de catalisadores de potássio suportados em η,γ-alumina: uma abordagem de síntese e caracterização

Normanda Lino de Freitas
Laryssa Feitosa Lopes Meira de Assis
Rafael Belarmino de Araújo

Resumo: O biodiesel tem ganhado destaque como uma alternativa energética sustentável. Sua produção pode ser otimizada por meio do uso de matérias-primas eficientes e catalisadores eficazes. Este trabalho propõe a síntese do catalisador K/η,γ-Al_2O_3, utilizando alumina obtida por energia térmica como suporte para o potássio, incorporado por meio de impregnação úmida a 30%. Os catalisadores foram caracterizados por difração de raios X (DRX), distribuição granulométrica (DG), espectrometria de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDX), análise textural (BET) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). As análises confirmaram a presença das fases η,γ-Al_2O_3 e, após a impregnação, K_2O, evidenciando a eficiência dos métodos empregados. Os catalisadores apresentaram aglomerados com diâmetros médios de 11,2 nm (η,γ-Al_2O_3) e 51,5 nm (K/η,γ-Al_2O_3), além de uma estrutura mesoporosa (2–50 nm). As áreas superficiais foram de 130,01 m^2/g para η,γ-Al_2O_3 e 65,24 m^2/g para K/η,γ-Al_2O_3. Os resultados indicam um potencial promissor para a aplicação desses catalisadores na catálise heterogênea voltada à produção de biodiesel. Diante dos resultados alcançados neste trabalho, espera-se uma promissora aplicação desses catalisadores na catálise heterogênea de produção de biodiesel.

Palavras-chave: Alumina; Catalisadores sólidos; Iodeto de potássio; Suporte catalítico.

1. INTRODUÇÃO

Os catalisadores são amplamente empregados nos processos industriais de transformação química, desempenhando um papel essencial na viabilização e otimização das reações. Em virtude de sua relevância, diversos grupos de pesquisa têm direcionado esforços ao desenvolvimento e à caracterização de novos materiais catalíticos, com ênfase em composições cerâmicas avançadas. Entre os principais benefícios proporcionados pelo uso de catalisadores, destaca-se a redução do consumo energético, uma vez que sua aplicação permite a realização de reações sob condições operacionais mais brandas, contribuindo para a sustentabilidade e a eficiência dos processos industriais.

Diante do cenário atual, marcado pelo uso intensivo de combustíveis fósseis, pela elevação dos preços globais e pela crescente demanda energética, observa-se um aumento significativo na emissão de gases de efeito estufa. Esse contexto reforça a urgência em adotar fontes de energia renováveis e tecnicamente viáveis. Com o objetivo de mitigar os impactos ambientais previstos por diversos estudos científicos, pesquisadores têm intensificado à otimização dos processos de produção de biodiesel um biocombustível já consolidado como alternativa ao diesel convencional em motores de combustão interna. O aprimoramento de catalisadores heterogêneos, especialmente os de natureza cerâmica, tem se destacado como uma estratégia promissora para tornar a síntese do biodiesel mais eficiente, econômica e ambientalmente sustentável (Yaashikaa et al., 2022; Esmaeili, 2022).

O processo de síntese do biodiesel, configura-se em uma reação entre os triglicerídeos e um álcool (etanol ou metanol) com auxílio de um catalisador, produzindo éster e glicerina (Alsharifi e Znad, 2019). Em escala industrial, a reação de transesterificação catalisada por base constitui uma das rotas mais empregadas na síntese de biodiesel a partir de óleos vegetais ou gorduras. O processo utiliza catalisadores homogêneos, como hidróxido de potássio (KOH) ou hidróxido de sódio (NaOH), em meio metanólico (Marinković et al., 2022). Dentre suas principais vantagens, destacam-se os altos rendimentos obtidos sob condições operacionais brandas e o tempo de reação reduzido, fatores que favorecem sua aplicação em larga escala. Apesar da elevada eficiência da transesterificação homogênea na produção de biodiesel em escala industrial, o processo apresenta limitações significativas quanto à qualidade do produto final. Para que o biodiesel atenda aos padrões normativos vigentes, torna-se necessário empregar múltiplas etapas de lavagem e purificação, o que contribui para o aumento expressivo dos custos operacionais e compromete a viabilidade econômica do processo.

Os catalisadores heterogêneos apresentam uma série de vantagens em relação aos catalisadores homogêneos. Entre elas, a facilidade de separação do produto da reação, a obtenção de produtos com alto grau de pureza, a facilidade de regeneração e a possibilidade de reutilização dos sólidos.

Atualmente, diversos óxidos metálicos vêm sendo estudados para a síntese de biodiesel, uma vez que o uso de catalisadores heterogêneos, em substituição aos homogêneos, pode aumentar a eficiência da produção e reduzir os custos operacionais. Isso se deve à possibilidade de reutilização dos catalisadores ao longo de sua vida útil (Marinković et al., 2022; Freitas et al., 2024; Costa et al., 2021; Ganesan et al., 2021; Simões et al., 2020; Kesserwana et al., 2020; Ameen et al., 2020; Freitas et al., 2019; Dantas et al., 2020). Além disso, esses catalisadores não são corrosivos e eliminam a necessidade de uma etapa de lavagem do produto, o que contribui para a menor geração de resíduos ao final do processo.

Entre as vantagens adicionais da catálise heterogênea, destacam-se a redução do consumo de água, o que minimiza a geração de efluentes ao longo do processo, e a facilidade na separação do biodiesel da glicerina, significativamente superior àquela observada na catálise homogênea (Manojkumar et al., 2021; Yu et al., 2020). Outro aspecto relevante é que o uso de catalisadores heterogêneos pode diminuir consideravelmente os custos de produção do biodiesel, tornando-o economicamente competitivo em relação ao diesel convencional (Yu et al., 2020).

Na catálise heterogênea, o catalisador é composto por uma fase ativa dispersa sobre um suporte. Quando ocorre a impregnação da fase ativa nesse suporte, o sistema passa a ser denominado catalisador suportado. Devido ao sinergismo entre os componentes, bem como à elevada eficiência e eficácia desses catalisadores, diversas pesquisas têm sido conduzidas em diferentes áreas de aplicação, com foco nesse tipo de sistema catalítico (Ganesan et al., 2021; Wang et al., 2020; Xiao et al., 2020).

Nos últimos anos, com o contínuo avanço da indústria voltada à produção de biodiesel, diversas classes de compostos químicos têm sido investigadas como potenciais catalisadores nesse processo. Entre elas, destacam-se as zeólitas, os óxidos e os sais inorgânicos suportados em Al_2O_3 ou SiO_2 (Kesserwana et al., 2020; Ameen et al., 2020; Helmi et al., 2021; Lani et al., 2020). Catalisadores sólidos ácidos vêm sendo avaliados na reação de transesterificação, cuja atividade catalítica está diretamente relacionada à concentração dos sítios ativos, ao tamanho e volume dos poros, bem como à área superficial disponível.

A utilização de catalisadores à base de metais não nobres, como o potássio, é considerada uma alternativa atrativa devido à ampla disponibilidade e ao baixo custo desse metal. Assim, espera-se que esses materiais apresentem desempenho promissor em aplicações de catálise heterogênea.

Neste artigo, apresenta-se a síntese das faseet al., 20s de transição η,γ-Al_2O_3 por meio de tratamento térmico, bem como a preparação do catalisador heterogêneo K/η,γ-Al_2O_3 pelo método de impregnação úmida via dispersão física. O material obtido foi caracterizado por difração de raios X (DRX), distribuição granulométrica (DG), espectroscopia por energia dispersiva de raios X (EDX), análise textural por adsorção de nitrogênio (BET) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

O potássio foi selecionado como fase ativa devido à sua ampla aplicação em processos industriais de grande escala, além de seu papel relevante em pesquisas voltadas à produção de biodiesel.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. ALUMINA

Aluminas, ou mais amplamente, materiais que possuem alumínio, apresentam significante relevância tecnológica.

A alumina possui grande variedade de estruturas de transição, e, é importante ressaltar que apesar de serem formas de transição, não são meta-estáveis. Esses óxidos são relativamente estáveis, tanto que são utilizados industrialmente, em diversas aplicações. Essas estruturas podem ser obtidas de diversas maneiras, uma delas, com o aumento da temperatura no processo de desidratação da boemita (AlOOH, oxihidróxido de alumínio). O aquecimento gradual converte a boemita em estruturas de transição até que, finalmente, obtem-se a estrutura termicamente estável de alumina, conhecida como α-Al_2O_3 (alfa-alumina), ou corundum (Santos, 2016).

A alumina é considerada um óxido de extrema importância em inúmeras reações catalíticas como craqueamento e desidratação de álcoois, podendo atuar como catalisador ou como suporte catalítico para metais. Possui alta área superficial, proferindo boa dispersão do metal impregnado, além de ser um suporte relativamente barato e estável a temperaturas elevadas e por isso é muito utilizada na catálise. É um suporte amorfo e apresentando-se sob diferentes graus de hidratação, as aluminas podem ser obtidas com diferentes propriedades morfológicas e texturais (FREITAS et al., 2024; COSTA et al., 2021; FREITAS et al., 2021a; FREITAS et al., 2021b; SIMÕES et al., 2020; FREITAS et al. 2019; BUGROVA et al., 2019; XU et al., 2019).

2.2. IODETO DE POTÁSSIO

A estrutura cristalina do Iodeto de Potássio (KI) é classificada como do tipo Sal de Gema (ou *Rock Salt*), que é uma estrutura cúbica de face centrada (CFC/FCC), Figura 1.

Figura 1 - Estrutura cristalina do iodedo de potássio (KI) (Rekab-Djabria et al., 2025).

O iodeto de potássio (KI) apresenta uma estrutura cristalina na qual os íons potássio (K^+) e os íons iodeto (I^-) se organizam de maneira alternada em um arranjo altamente ordenado. Nessa estrutura, cada íon K^+ é circundado por seis íons I^-, e cada íon I^- é igualmente coordenado por seis íons K^+, resultando em uma geometria de coordenação octaédrica, com número de coordenação 6:6. (Rekab-Djabria et al., 2025).

O KI cristaliza-se em uma estrutura cúbica de face centrada (CFC), pertencente ao grupo espacial $Fm\bar{3}m$, característica típica da estrutura do tipo cloreto de sódio (NaCl), também conhecida como estrutura "sal de gema". Nesse tipo de arranjo cristalino, os ânions formam uma rede CFC, enquanto os cátions ocupam os sítios octaédricos da estrutura (Rekab-Djabria et al., 2025).

- Geometria de coordenação: Cada íon K^+ está coordenado octaedricamente a seis íons I^-, e vice-versa, caracterizando um número de coordenação 6:6.
- Parâmetro de rede: A constante de rede do KI é de aproximadamente 7,06 Å (0,706 nm), valor superior ao do NaCl devido ao maior raio iônico do iodeto, o que resulta em uma expansão da rede cristalina (Rekab-Djabria et al., 2025).

2.3. PROCESSOS PARA FORMAÇÃO DE NOVOS CATALISADORES

A preparação de catalisadores evoluiu de uma prática empírica para uma ciência consolidada, fundamentada em bases teóricas rigorosas e em constante aprimoramento. Na literatura especializada, o termo impregnação refere-se predominantemente à modificação de um precursor para a constituição de sistemas bifásicos, compostos por uma fase ativa e um suporte. Embora as técnicas de impregnação aplicadas a suportes e adsorventes apresentem analogias operacionais, neste contexto, os termos são frequentemente intercambiáveis. É imperativo compreender que o suporte não atua apenas como um veículo inerte; ele pode modular significativamente a atividade catalítica por meio de interações metal-suporte, dependendo intrinsecamente da natureza da reação e das condições operacionais impostas.

A demanda contemporânea por catalisadores sólidos converge para materiais que apresentem uma combinação sinérgica de propriedades físico-químicas:

- Elevada resistência mecânica e estabilidade ao atrito;
- Arquitetura porosa otimizada (grandes volumes de poros) e estabilidade térmica;
- Alta área superficial específica por unidade de volume;
- Acessibilidade cinética dos reagentes aos sítios ativos.

Raramente um componente cataliticamente ativo isolado consegue reunir tais características. Por conseguinte, a maioria dos sistemas heterogêneos é formulada como catalisadores suportados, onde o suporte atua como o determinante da morfologia macroscópica, da resistência estrutural e da distribuição de poros. A fase ativa é geralmente depositada como uma camada nanométrica sobre a superfície do suporte, sendo que sua dispersão e perfil de distribuição são governados estritamente pelas condições de síntese e aplicação do material (Silva, 2017).

2.4. MECANISMOS DE IMPREGNAÇÃO E TRATAMENTO TÉRMICO

A impregnação destaca-se como um dos métodos mais difundidos na preparação de novos catalisadores heterogêneos devido à sua simplicidade e celeridade operacional. O processo consiste no contato entre o suporte sólido e um volume definido de solução contendo o precursor da fase ativa. Este contato é dirigido pela estrutura porosa do suporte, de modo que a carga de componente ativo incorporada torna-se uma função direta da concentração estequiométrica da solução e da eficácia de penetração nos canais internos.

Após a incorporação, o material é submetido a uma etapa de secagem para a remoção do solvente e, sucessivamente, à calcinação em mufla (Silva, 2017). O tratamento térmico é conduzido sob atmosfera oxidante, em temperaturas geralmente equivalentes ou superiores àquelas previstas para a reação catalítica. A calcinação possui finalidades multifatoriais:

1. Decomposição térmica do precursor metálico para a formação de óxidos estáveis.
2. Eliminação de subprodutos voláteis, como H_2O e CO_2, além da remoção de cátions ou ânions residuais.

3. Purificação industrial: remoção de materiais estranhos, como aglutinantes ou lubrificantes utilizados em operações de conformação (extrusão ou compressão) (Pinna, 1998).

O processo de impregnação confere um desempenho catalítico superior, frequentemente associado ao incremento da área superficial, parâmetro estrutural essencial na catálise. Tal eficácia é evidenciada pelos elevados rendimentos de conversão obtidos em sistemas impregnados aplicados a processos de transesterificação para a obtenção de biodiesel (Lima et al., 2019).

2.5 CONSTITUIÇÃO DA FASE ATIVA E MÉTODOS DE DISPERSÃO

Sinteticamente, catalisadores sólidos consistem em um suporte e uma ou mais fases ativas, sendo estas as principais responsáveis pela atividade catalítica. O suporte maximiza a exposição dos sítios ativos através de um elevado grau de espalhamento (dispersão) sobre sua superfície. A fase ativa geralmente constitui de 0,1% a 20% da massa total do catalisador, manifestando-se como partículas nanocristalinas (1 a 50 nm). Estas são obtidas mediante a incorporação de íons ou óxidos metálicos (metais alcalinos, alcalino-terrosos ou de transição), heteropoliácidos, complexos organometálicos ou aminas à estrutura do suporte (Moulijn et al., 1993).

Diversas metodologias de dispersão são reconhecidas no meio científico, destacando-se:

- Dispersão Física: Moagem mecânica (em moinhos ou manual com almofariz e pistilo).
- Via Úmida: Evaporação rotativa ou técnica de excesso de solução.
- Processamento Sol-gel.
- Moagem de Alta Energia (Atrição): Processo realizado em recipientes herméticos onde colisões de alta energia promovem uma redução drástica na granulometria e uma incorporação forçada de fases, apresentando eficiência superior aos métodos convencionais na produção de nanomateriais.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

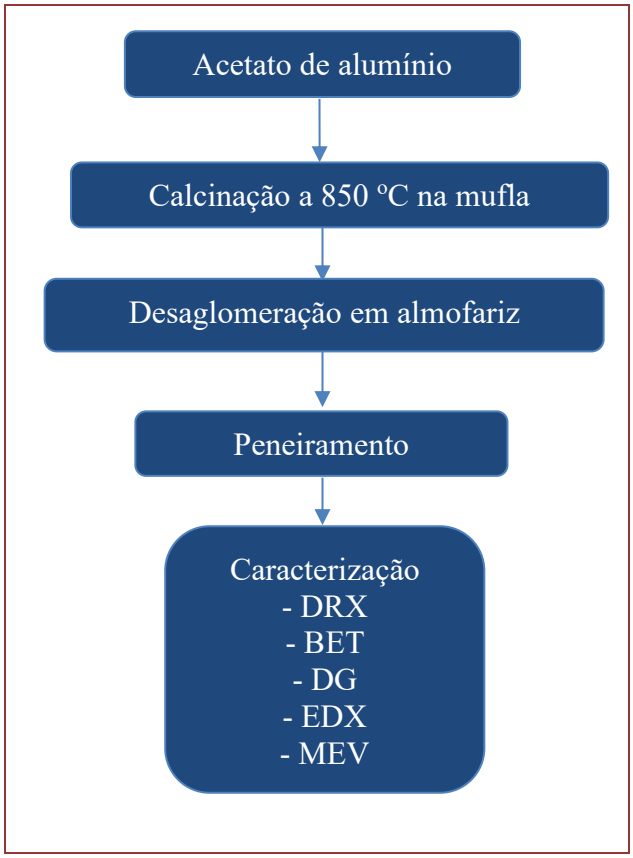
3.1. OBTENÇÃO DA FASE η, γ-ALUMINA (η, γ-AL_2O_3)

A metodologia utilizada para a obtenção da alumina está apresentada no fluxograma da Figura 2 e foi baseada no procedimento de Cartaxo, 2011. Para isso, utilizou-se acetato de alumínio P.A. ($(CH_3CO_2)_2 \cdot AlOH$).

O acetato de alumínio foi submetido à calcinação em forno mufla, a uma temperatura de 850 °C, em atmosfera ambiente, utilizando uma taxa de aquecimento de 5 °C/min e tempo de calcinação de 2 horas (Cartaxo, 2011).

Após a calcinação, os materiais foram desaglomerados em almofariz de ágata, peneirados em peneira ABNT nº 325 (abertura de 0,045 mm) e encaminhados para caracterização.

Figura 2 - Fluxograma de obtenção da η,γ-Al_2O_3.



3.2. OBTENÇÃO DA ALUMINA IMPREGNADA K/ η, γ -AL_2O_3

O processo de impregnação confere maior poder catalítico aos catalisadores heterogêneos. Esse fato é evidenciado ao se observarem os elevados resultados de conversão obtidos em sistemas catalíticos impregnados (Boz et al., 2009).

O método de impregnação utilizado foi o de dispersão física úmida (Xie et al., 2006), aplicado na preparação dos catalisadores K/η,γ-Al_2O_3. Para isso, utilizou-se iodeto de potássio (KI) como fonte precursora. O potássio foi incorporado à alumina na concentração de 30%.

A impregnação úmida consiste na preparação de uma solução de iodeto de potássio para a obtenção do catalisador. As Equações 1 e 2 foram empregadas para o cálculo da massa de K e, posteriormente, da massa do sal, respectivamente. Após a determinação da massa de iodeto de potássio, este foi dissolvido em água para obtenção de uma solução, que foi misturada à alumina na proporção de 1:30. A mistura foi então transferida para um béquer e submetida à agitação por 1 hora à temperatura ambiente. Em seguida, a fase líquida foi evaporada em estufa com circulação de ar a 70 °C. Após a evaporação, o material foi mantido por 3 horas a 110 °C.

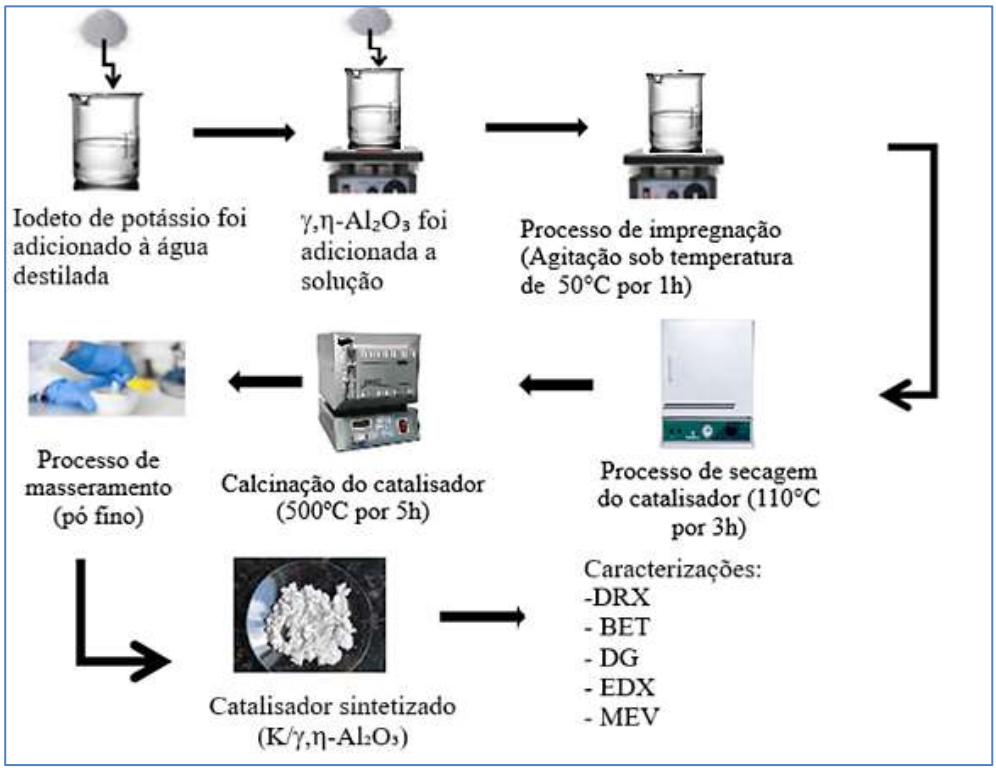
$$P = \frac{m_K}{m_K + m_{Al_2O_3}} \quad (1)$$

$$m_{Sal} = \frac{m_K}{P_K} \quad (2)$$

Onde: m_K: Massa do íon potássio (g); $m_{Al_2O_3}$: Massa do suporte (g); P_K: Porcentagem do íon potássio (%); m_{Sal}: Massa do sal precursor do potássio a ser pesada (g); P: Porcentagem do íon a ser impregnado (%).

Preparado os catalisadores, estes foram calcinados a 500°C por 5 horas sob ar atmosférico, seguindo a sequência de aquecimento de 100°C/0,5h; 200°C/1h; 350°C/3h e 500°C/5h, Figura 3.

Figura 3 - Fluxograma de preparação do catalisador K/η,γ-Al_2O_3.



3.3. CARACTERIZAÇÃO DA ALUMINA SINTETIZADA E IMPREGNADA

3.3.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A determinação das fases presentes, da cristalinidade e do tamanho de cristalito foi realizada a partir dos dados de difração obtidos em um difratômetro de raios X BRUKER (modelo D2 Phaser, radiação Cu Kα). O ensaio foi conduzido no Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos (LabSMaC) da UFCG.

A cristalinidade foi determinada a partir da razão entre a área integrada do pico referente à fase cristalina e a área correspondente à fração amorfa.

O tamanho de cristalito foi calculado a partir das principais linhas de alargamento dos difratogramas de raios X de cada amostra, por meio da deconvolução da linha de difração secundária do césio policristalino (utilizado como padrão), empregando a equação de Scherrer (Sekar e Halliyal, 1998).

3.3.2. ANÁLISE TEXTURAL POR ADSORÇÃO/DESSORÇÃO DE NITROGÊNIO (BET/BJH)

A determinação da área superficial das amostras foi realizada pelo método de adsorção de nitrogênio/hélio, desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller (BET), com o objetivo de obter a área superficial específica. A partir das isotermas de adsorção de gases, é possível determinar as características texturais dos materiais. Para isso, foi utilizado um equipamento modelo NOVA 3200e, da marca Quantachrome, pertencente ao Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos da UAEMa/UFCG.

Essa técnica também foi empregada para determinar o tamanho médio dos aglomerados de partículas (diâmetro esférico equivalente), utilizando a Equação 3 (Reed1996):

$$D_{BET} = \frac{6}{S_{BET} \cdot \rho} \qquad 3)$$

Onde: D_{BET}: Diâmetro esférico equivalente (nm); Área superficial (m^2/g); ρ: densidade real (g/cm^3).

O volume de poro e o diâmetro de poro foram determinados pela teoria desenvolvida por Brunauer, Joyner e Halenda (BJH).

3.3.3. DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA

A distribuição do tamanho de partículas desempenha um papel fundamental no processamento e nas propriedades dos diversos tipos de produtos cerâmicos. As amostras foram caracterizadas em equipamento da série SZ-100 (HORIBA Scientific), operando na faixa de 10 a 10.000 nm, pertencente ao Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos da UAEMa/UFCG.

Para a análise da distribuição granulométrica, 0,10 g da amostra foram diluídos em solução contendo 50% de sílica gel como defloculante. O equipamento SZ-100 utiliza a técnica de espalhamento dinâmico de luz para determinar o tamanho das partículas.

3.3.4. ANÁLISE QUÍMICA POR ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS X (EDX)

A análise semiquantitativa dos óxidos e elementos presentes nas amostras foi realizada por espectroscopia de fluorescência de raios X por energia dispersiva, utilizando equipamento modelo EDX-720, da marca SHIMADZU. O ensaio foi conduzido no Laboratório de Caracterização de Engenharia de Materiais da UAEMa/UFCG.

3.3.5. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Os aspectos morfológicos das amostras foram analisados por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para a análise, os pós foram previamente dispersos em acetona com auxílio de ultrassom e, em seguida, depositados sobre um suporte de alumínio. O suporte foi recoberto com um filme de ouro, atuando como meio condutor.

As amostras foram analisadas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) da marca Tescan (Brno, República Tcheca), modelo Vega3, pertencente à Unidade Acadêmica de Engenharia Mecânica da UFCG.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

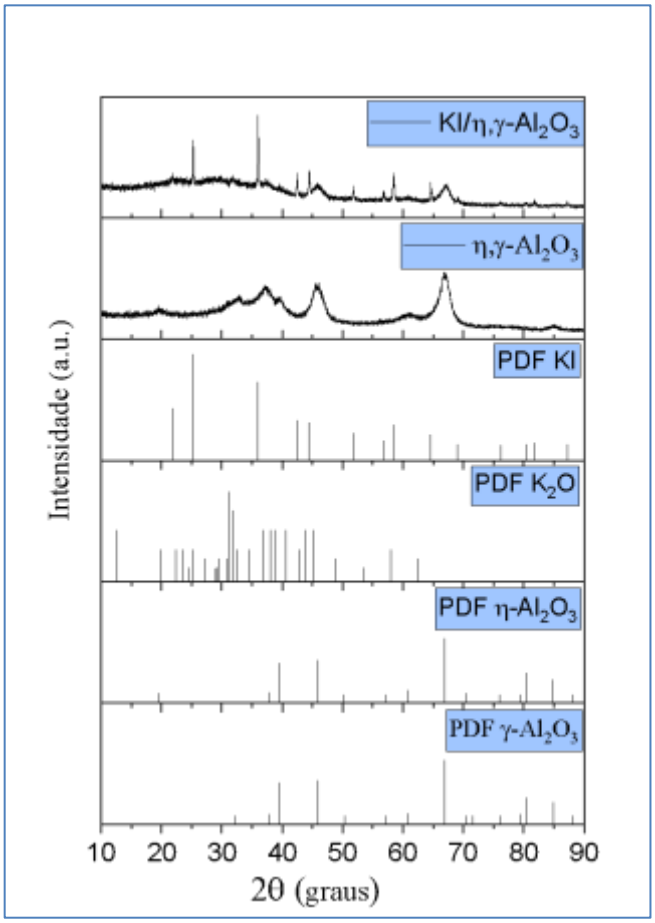
4.1.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A Figura 4 apresenta os difratogramas de raios X para as amostras η,γ-Al_2O_3 e K/η,γ-Al_2O_3.

Ao analisar a Figura 4, foi possível identificar a presença das fases η,γ-Al_2O_3 e K/η,γ-Al_2O_3 (fichas padrão PDF 00-056-0457 e PDF 00-056-0458, respectivamente). Observou-se também o surgimento de duas novas fases após o processo de impregnação, interpretadas como K_2O (ficha padrão JCPDS 26-1327) e KI (ficha padrão JCPDS 04-0471) (Islam et al., 2015; Widayat et al., 2020).

Comparando os difratogramas dos catalisadores η,γ-Al_2O_3 e K/η,γ-Al_2O_3, verificou-se uma redução na intensidade dos picos, o que pode ser justificado por alterações na estrutura da alumina decorrentes do processo de impregnação.

Figura 4 - Difratogramas de raios X dos catalisadores η,γ-Al_2O_3 e K/η,γ-Al_2O_3.



A amostra η,γ-Al_2O_3 apresentou tamanho de cristalito de 5,82 nm e cristalinidade de 90%, enquanto o material K/η,γ-Al_2O_3 apresentou aumento do tamanho de cristalito para 8,54 nm e leve redução da cristalinidade para 89,90%.

O aumento do tamanho de cristalito após a impregnação pode ser atribuído à interação entre a fase ativa (K) e o suporte de alumina, promovendo crescimento cristalino ou aglomeração de domínios cristalinos durante o processo de secagem e tratamento térmico. Além disso, a presença de espécies como K_2O e KI, identificadas no difratograma, pode contribuir para modificações na organização estrutural do material.

Por outro lado, a pequena redução na cristalinidade sugere que a incorporação do potássio provoca uma leve desordem estrutural na matriz da alumina, possivelmente devido à dispersão da fase ativa sobre a superfície e à introdução de defeitos ou distorções na rede cristalina.

Apesar dessa leve diminuição, os valores de cristalinidade permanecem elevados (≈90%), indicando que o material mantém sua estrutura majoritariamente cristalina, mesmo após a impregnação. Esse comportamento é desejável, pois sugere que o suporte preserva suas propriedades estruturais enquanto incorpora a fase ativa.

De modo geral, os resultados indicam que o processo de impregnação promove modificações estruturais moderadas, com aumento do tamanho de cristalito e mínima perda de cristalinidade, o que pode influenciar positivamente as propriedades do material.

4.1.2. ANÁLISE TEXTURAL POR ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO (BET)

As Figuras 5 e 6 apresentam as isotermas de adsorção/dessorção de N_2 utilizadas na caracterização textural dos catalisadores de alumina pura (η-γ-Al_2O_3) e da alumina impregnada com potássio (K/η-γ-Al_2O_3), respectivamente.

A análise das isotermas indica que ambos os materiais exibem comportamento típico de isotermas associadas a materiais mesoporosos, conforme a classificação proposta por Aranovich e Donohue (1998). Esse tipo de comportamento é caracterizado pela presença de histerese, indicando diferenças entre os processos de adsorção e dessorção, frequentemente associadas à condensação capilar em poros de dimensões intermediárias. Materiais mesoporosos apresentam diâmetros de poros entre 2 e 50 nm, faixa que engloba os valores obtidos neste trabalho (Baldovino-Medrano et al., 2023).

Observa-se, nas Figuras, um aumento acentuado do volume adsorvido em pressões relativas elevadas ($P/P_0 > 0,8$), o que indica a ocorrência de condensação capilar nos poros do material. Esse fenômeno é típico de sólidos mesoporosos e está diretamente relacionado ao preenchimento dos poros por condensação do adsorbato em condições próximas à saturação.

Figura 5 - Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio do suporte catalítico de alumina pura (η,γ-Al_2O_3)

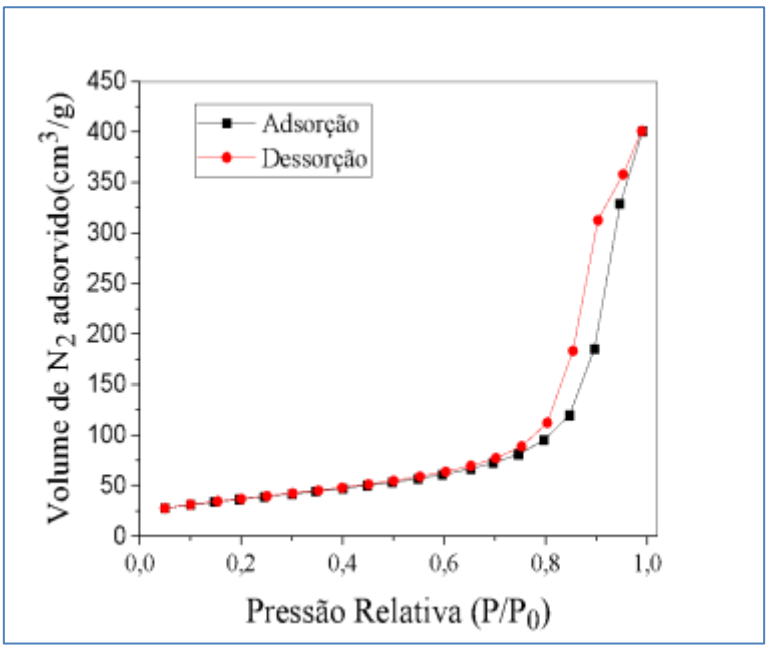
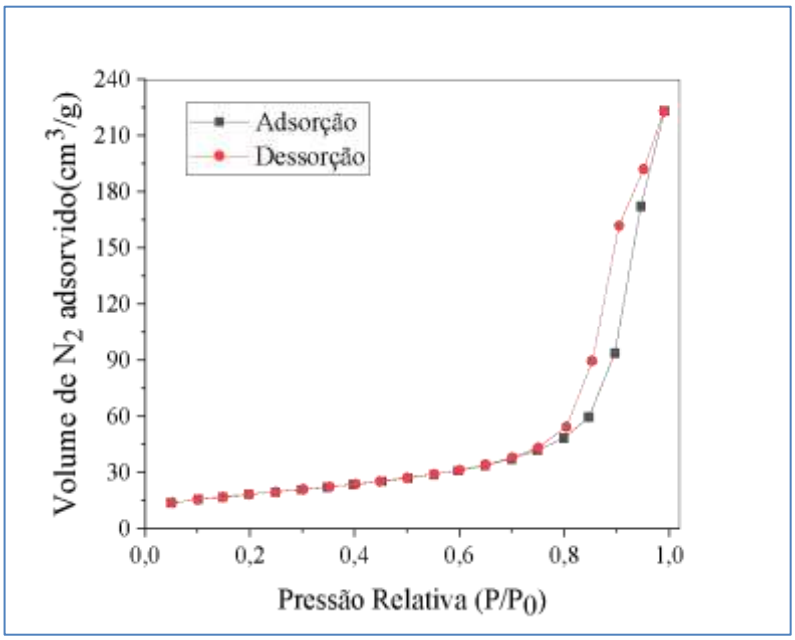


Figura 6 - Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio do catalisador de alumina impregnada (K/η,γ-Al_2O_3).



A presença do ciclo de histerese, observada nas isotermas, é um indicativo da estrutura porosa dos materiais e está associada à geometria e distribuição dos poros. Em particular, histereses do tipo H1 são frequentemente relacionadas a materiais com poros aproximadamente cilíndricos e distribuição relativamente uniforme de tamanho.

Comparando as Figuras 5 e 6, nota-se que a impregnação com potássio promove alterações significativas na textura do material. O catalisador impregnado apresenta menor volume adsorvido em relação à alumina pura, sugerindo obstrução parcial dos poros devido à deposição do precursor (KI) na superfície e no interior da estrutura porosa. Esse comportamento é amplamente reportado na literatura para materiais impregnados, nos quais espécies ativas podem bloquear ou reduzir o acesso aos poros (Tian et al., 2026).

A Tabela 1 apresenta os resultados de área superficial específica (S_{BET}), diâmetro de partícula (D_{BET}), volume de poros (V_P), diâmetro médio de poros (D_P) e densidade específica dos catalisadores analisados.

Tabela 1 - Valores de área superficial específica (S_{BET}), tamanho de partícula (D_{BET}), volume de poros (V_P) e diâmetro de poros (D_P) dos catalisadores de alumina pura (η,γ-Al_2O_3) e impregnada (K/η,γ-Al_2O_3).

Catalysts	S_{BET} (m^2/g)	D_{BET}* (nm)	V_P (cm^3/g)	D_P (nm)	ρ**(g/cm^3)
η,γ-Al_2O_3	130,01	0,015	0,627	12,61	3,083
K/η,γ-Al_2O_3	65,24	0,031	0,351	12,56	3,019

*D_{BET} calculados a partir dos dados da área superficial. **obtido por picnometria de hélio

A partir dos dados apresentados, verifica-se que a impregnação com potássio resultou em uma redução significativa da área superficial específica, passando de 130,01 m^2/g para 65,24 m^2/g. Esse decréscimo está diretamente relacionado ao recobrimento da superfície da alumina e à ocupação dos poros pelas espécies impregnadas, reduzindo a área acessível ao adsorbato.

De forma semelhante, observa-se uma diminuição no volume de poros, de 0,627 cm^3/g para 0,351 cm^3/g, corroborando a hipótese de bloqueio parcial da rede porosa. Estudos recentes também relatam que a impregnação de fases ativas em materiais mesoporosos pode alterar significativamente a distribuição de poros e reduzir a área superficial devido à deposição interna nos canais (Baldovino-Medrano et al. 2023).

Por outro lado, o diâmetro médio de poros permaneceu praticamente constante (≈12,6 nm), indicando que, embora haja redução da área superficial e do volume de poros, a estrutura mesoporosa global do material foi preservada após a impregnação. Esse comportamento sugere que a modificação ocorre principalmente por preenchimento parcial dos poros, sem colapso estrutural.

Em conjunto, os resultados das isotermas (Figuras 5 e 6) e da Tabela 1 confirmam que os materiais apresentam características típicas de sólidos mesoporosos e que a impregnação com potássio altera significativamente as propriedades texturais, principalmente pela redução da área superficial e do volume de poros, mantendo, entretanto, a distribuição de tamanho de poros praticamente inalterada.

Conforme evidenciado pelos dados da Tabela 1, a área superficial e o volume de poros diminuíram após a introdução de KI. Essa redução na área superficial já foi observada anteriormente e é atribuída ao efeito da deposição do catalisador sobre o suporte, resultando no bloqueio parcial da rede porosa (Islam et al., 2015).

A partir desses dados, observa-se que os catalisadores apresentam diâmetro médio de poros na faixa de 12,56 a 12,61 nm, valor que se encontra dentro do intervalo estabelecido na literatura para materiais mesoporosos (2,0 a 50 nm). Essa faixa de tamanho confirma a classificação dos materiais como mesoporosos, corroborando os perfis das isotermas apresentados nas Figuras 5 e 6.

Portanto, a impregnação com potássio promove alterações texturais significativas, principalmente pela redução do volume adsorvido, sem comprometer completamente a estrutura porosa do suporte. Esse comportamento está em concordância com estudos recentes sobre catalisadores suportados, nos quais a estrutura mesoporosa desempenha papel fundamental na difusão de reagentes e na dispersão das espécies ativas (Tian et al., 2026)

4.1.3. DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA

As Figuras 7 e 8 apresentam os resultados dos diâmetros esféricos equivalentes em função do volume para as amostras η,γ-Al_2O_3 e K/η,γ-Al_2O_3, respectivamente. Por meio dessas figuras, observa-se que ambos os catalisadores apresentam distribuição de tamanho de aglomerados estreita e monomodal, indicando homogeneidade morfológica.

Os aglomerados formados pelas amostras η,γ-Al_2O_3 e K/η,γ-Al_2O_3 apresentam diâmetros médios de 11,6 μm e 51,0 μm, respectivamente. Ao comparar os valores medianos de diâmetro dos aglomerados, verifica-se um aumento de 439,6% na amostra K/η,γ-Al_2O_3 em relação à amostra η,γ-Al_2O_3.

Figura 7 - Distribuição granulométrica do suporte catalítico (η,γ-Al_2O_3).

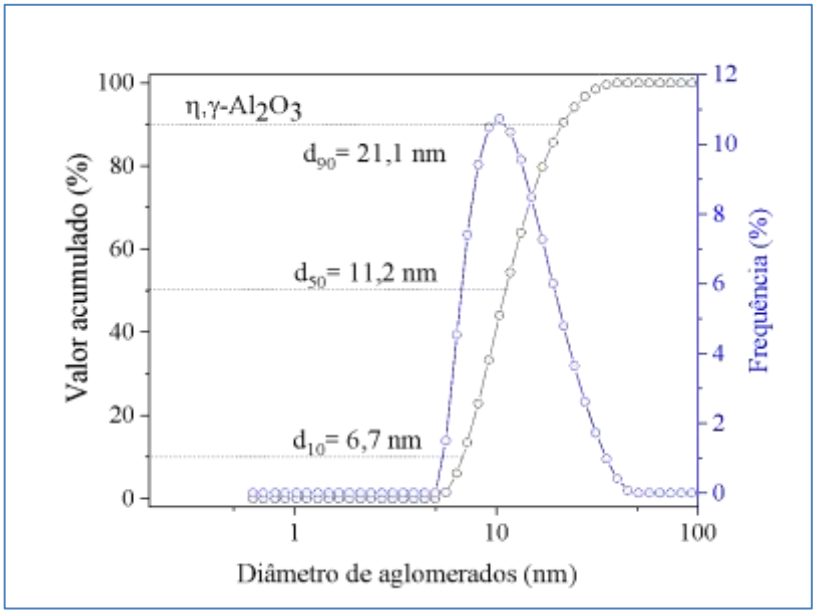
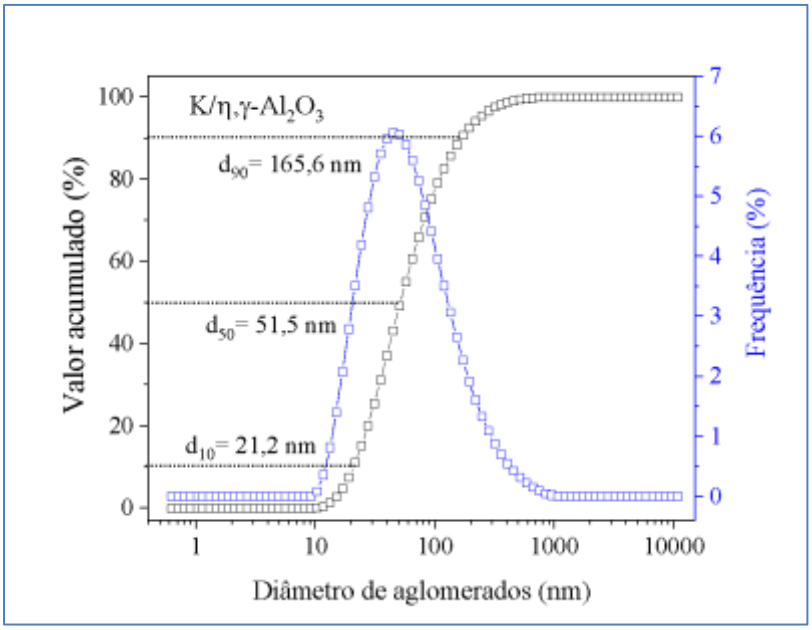


Figura 8 - Distribuição granulométrica do catalisador K/**η,γ-**Al_2O_3



A Tabela 2 apresenta e compara os dados do tamanho de aglomerados em D10, D50, D90 e $D_{médio}$ dos catalisadores η,γ-Al_2O_3 e K/η,γ-Al_2O_3.

Tabela 2 evidencia modificações significativas na distribuição do tamanho dos aglomerados após a incorporação de potássio ao suporte η,γ-Al_2O_3. Observa-se um deslocamento pronunciado da distribuição para maiores tamanhos de partícula no catalisador K/η,γ-Al_2O_3, conforme indicado pelo aumento expressivo dos valores de d(10%), d(50%), d(90%) e do diâmetro médio ($D_{médio}$).

Tabela 2 – Resumo de algumas medidas centrais da distribuição dos aglomerados das amostras de catalisadores.

Catalisadores	d(10%) nm	d(50%) nm	d(90%) nm	$D_{médio}$ (nm)
η,γ-Al_2O_3	6,7	11,2	21,1	11,6
K/η,γ-Al_2O_3	21,2	51,5	165,6	51,0

O material η,γ-Al_2O_3 apresenta uma distribuição relativamente estreita, com d(10%) = 6,7 nm, d(50%) = 11,2 nm e d(90%) = 21,1 nm, resultando em um $D_m$édio de 11,6 nm. Em contraste, a amostra modificada com potássio exibe valores significativamente superiores (21,2 nm, 51,5 nm, 165,6 nm e 51,0 nm, respectivamente), indicando não apenas o crescimento dos aglomerados, mas também um aumento substancial da polidispersidade do sistema, o que está em concordância com estudos recentes sobre sistemas catalíticos modificados com metais alcalinos (Liu et al., 2024; Gong et at., 2025).

O aumento acentuado do parâmetro d(90%) sugere a formação de uma fração relevante de aglomerados de grande dimensão, refletindo maior heterogeneidade estrutural. Esse comportamento pode ser associado ao efeito das espécies de potássio,

provavelmente provenientes do KI, que são conhecidas por modificar propriedades superficiais do suporte, como acidez, densidade de carga e potencial zeta, reduzindo a repulsão eletrostática entre partículas e favorecendo processos de coalescência e aglomeração (Liu et al., 2024; Li et al., 2024; Alves, 2017).

Adicionalmente, o método de impregnação desempenha papel determinante nesse fenômeno. A presença de fase líquida durante a preparação pode intensificar forças capilares e promover rearranjos estruturais, especialmente em materiais com elevada área superficial e granulometria fina, como a alumina. Tais condições favorecem a formação de aglomerados maiores durante as etapas de secagem e tratamento subsequente, conforme descrito em estudos recentes sobre mecanismos de aglomeração em materiais particulados (Li et al., 2024; Nishibata et al., 2024).

Do ponto de vista mecanístico, a formação de aglomerados envolve processos simultâneos de nucleação, crescimento e colisão entre partículas, o que contribui para o alargamento da distribuição granulométrica observada (Nishibata et al., 2024). Esse comportamento é consistente com o aumento significativo dos valores de d(50%) e d(90%), indicando uma distribuição mais heterogênea após a modificação do suporte.

Apesar das alterações estruturais observadas, o aumento do tamanho dos aglomerados não implica, necessariamente, em prejuízo direto à atividade catalítica. O desempenho catalítico está mais fortemente relacionado à dispersão, acessibilidade e natureza química dos sítios ativos. Em determinados sistemas, a presença de metais alcalinos pode, inclusive, atuar como promotora, influenciando positivamente a seletividade e a estabilidade catalítica, compensando eventuais limitações difusionais associadas ao aumento do tamanho dos aglomerados (Gong et at., 2025; Arnold et al.,2021).

4.1.4. ESPECTROSCOPIA POR ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS X (EDX)

A Tabela 3 apresenta os resultados obtidos a partir da análise química semiquantitativa por fluorescência de raios X por energia dispersiva. Estão indicados os valores percentuais dos óxidos presentes nas amotras.

Tabela 3 – Porcentagem dos elementos presentes das amostras de catalisadores.

Catalisadores	η,γ-Al_2O_3 (%)	I	K_2O	Impurezas (%)
η,γ-Al_2O_3	99,5	-	-	0,5
K/η,γ-Al_2O_3	77,0	10,7	12,0	0,3

Os dados da Tabela 3 evidenciam diferenças significativas entre o suporte η,γ-Al_2O_3 e o catalisador modificado K/η,γ-Al_2O_3. O suporte η,γ-Al_2O_3 apresenta composição majoritária de alumina (99,5%), com baixo teor de impurezas (0,5%), o que indica elevada pureza do material e está em concordância com o perfil observado por DRX, no qual predominam fases de alumina de baixa cristalinidade, típicas da γ-Al_2O_3, que apresenta picos largos e baixa cristalinidade devido à sua natureza parcialmente amorfa (Gonzalez-Aguilar et al., 2025).

Após a impregnação, observa-se redução significativa da fração de Al_2O_3 para 77,0%, acompanhada pelo surgimento de potássio na forma de K_2O e outras espécies contendo potássio. Esses resultados confirmam a incorporação efetiva do modificador ao suporte, sendo consistente com o método de impregnação, amplamente utilizado para introdução de fases ativas em suportes porosos (Munnik et al., 2015).

A presença simultânea de espécies contendo potássio sugere que o elemento não está exclusivamente na forma de óxido, podendo coexistir como espécies altamente dispersas ou fortemente interagidas com o suporte. Em sistemas catalíticos suportados, é comum que espécies metálicas não sejam detectadas por DRX quando se encontram altamente dispersas ou em baixa cristalinidade, o que dificulta a identificação de fases bem definidas (Gonzalez-Aguilar, et al., 2025).

Essa interpretação é coerente com estudos que mostram que a impregnação pode levar à redistribuição das espécies ativas durante a secagem, resultando em concentração preferencial na superfície externa das partículas catalíticas (Munnik et al., 2015).

É importante destacar que a técnica de EDX possui caráter semiquantitativo e é mais sensível à composição superficial do material. Dessa forma, os teores elevados de potássio observados podem refletir enriquecimento superficial, especialmente em materiais preparados por impregnação, nos quais ocorre migração de espécies durante o processo de secagem.

Essa distribuição superficial também pode influenciar as interações interparticuladas, favorecendo a formação de aglomerados. Em sistemas catalíticos, aglomerados são formados principalmente por interações físicas entre partículas primárias, como forças de van der Waals e ligações fracas, o que impacta diretamente propriedades como tamanho de partícula e estabilidade do material (Argyle, e Bartholomew, 2015).

Do ponto de vista catalítico, a incorporação de potássio é particularmente relevante, pois metais alcalinos são conhecidos por modificar propriedades ácido-base da superfície da alumina. A adição de potássio tende a neutralizar sítios ácidos da alumina, alterando a distribuição de acidez e influenciando diretamente a atividade e seletividade catalítica (Liu et al., 2015).

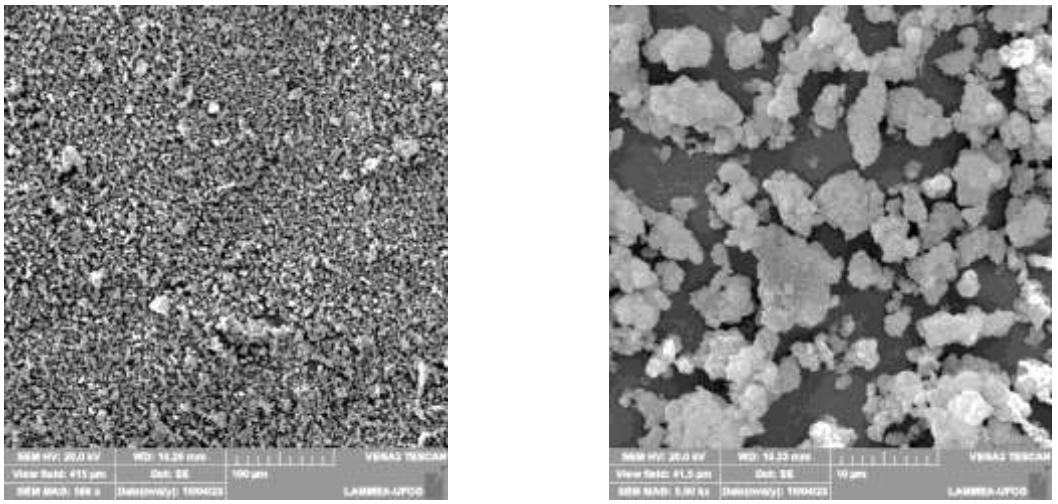
Por fim, a ausência de aumento significativo nas impurezas indica que o processo de impregnação não introduziu contaminantes adicionais, reforçando a confiabilidade do método de preparação.

Portanto, os resultados de EDX confirmam a incorporação efetiva e predominantemente superficial das espécies de potássio, em concordância com os dados de DRX e granulometria, evidenciando um sistema em que a alta dispersão química coexiste com modificações estruturais que influenciam a organização dos aglomerados.

4.1.5. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

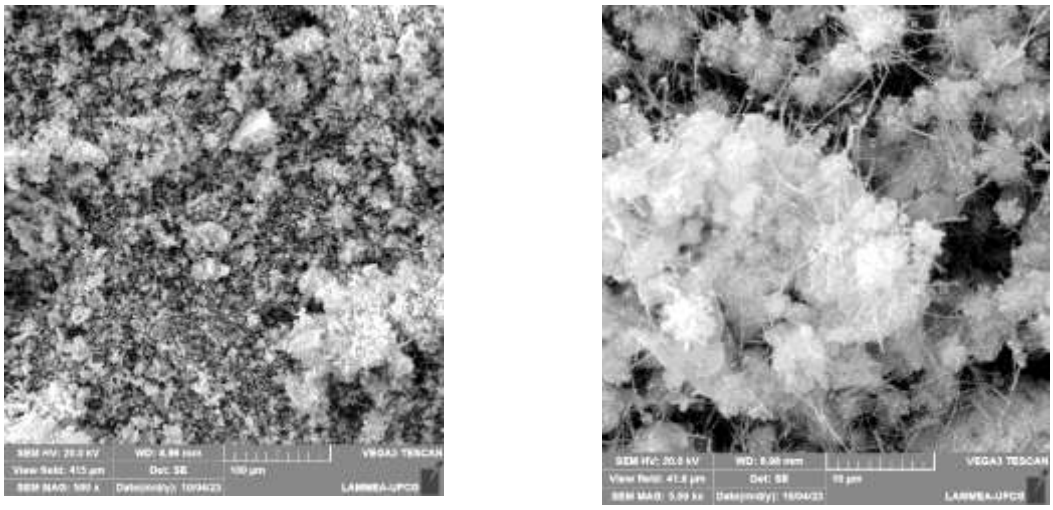
As Figuras 9 e 10 apresentam as micrografias realizadas a partir da microscopia eletrônica de varredura dos catalisadores η,γ-Al_2O_3 e K/η,γ-Al_2O_3, respectivamente para um aumento de 500x e 5000x.

Figura 9 - Morfologias obtidas por MEV para o catalisador η,γ-Al_2O_3 em aumento de a) 500x e b) 5000x.



(a) (b)

Figura 10- Morfologias obtidas por MEV para o catalisador K/η,γ-Al_2O_3 em aumento de a) 500x e b) 5000x.



(a) (b)

A Figura 9 apresenta a morfologia do suporte η,γ-Al_2O_3 em dois aumentos. Em menor aumento (500x), Figura 9(a), observa-se uma distribuição relativamente homogênea de partículas finas, com aspecto granular e sem organização estrutural definida, característica típica de aluminas de transição. Em maior aumento (5000x), Figura 9(b), verifica-se que o material é constituído por partículas primárias pequenas, com tendência à formação de aglomerados irregulares. Esses aglomerados apresentam superfícies rugosas e elevada porosidade aparente, o que é desejável para aplicações catalíticas, pois favorece a dispersão de fases ativas e o acesso aos sítios catalíticos.

Após a impregnação com potássio (Figura 10), observa-se uma mudança significativa na morfologia do material. Em menor aumento, (Figura 10(a)), nota-se um aumento na heterogeneidade da superfície, com a formação de aglomerados maiores e mais densos. Esse comportamento sugere que o processo de impregnação promoveu a aproximação e coalescência das partículas, possivelmente devido à presença de espécies de potássio na superfície, que alteram as interações interparticuladas.

Em maior aumento (5000x), Figura 10 (b), as alterações tornam-se ainda mais evidentes. Observa-se a formação de estruturas mais compactas e, em algumas regiões, a presença de morfologias filamentares ou alongadas, que podem estar associadas à cristalização parcial de espécies contendo potássio ou à reorganização superficial durante o processo de secagem. Além disso, a superfície aparenta ser menos uniforme e mais recoberta, indicando que o material ativo está distribuído sobre o suporte.

A comparação entre as Figuras 9 e 10 evidencia que a impregnação com potássio promove aumento da aglomeração das partículas, o que pode estar relacionado à redução das forças repulsivas superficiais e ao aumento das interações atrativas, como forças de van der Waals. Esse efeito também pode estar associado à migração de espécies durante a etapa de secagem, levando à deposição preferencial na superfície externa dos aglomerados.

Do ponto de vista catalítico, essas modificações morfológicas são relevantes, pois a formação de aglomerados maiores pode reduzir a área superficial acessível, enquanto a boa dispersão das espécies ativas pode compensar esse efeito ao criar novos sítios catalíticos. Além disso, a presença de potássio pode modificar as propriedades ácido-base da superfície, influenciando diretamente o desempenho do catalisador.

Em síntese, as imagens de MEV indicam que o processo de impregnação foi eficaz na modificação do material, promovendo alterações estruturais e morfológicas significativas, especialmente no que se refere à aglomeração e à distribuição das espécies ativas sobre o suporte.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com base nos resultados obtidos, foi possível confirmar a síntese bem-sucedida do catalisador K/η,γ-Al_2O_3 por meio do método de impregnação úmida utilizando iodeto de potássio (KI) como precursor. As diferentes técnicas de caracterização empregadas evidenciaram a efetiva incorporação das espécies de potássio ao suporte de alumina, indicando que o método adotado foi eficiente do ponto de vista estrutural e composicional.

As análises de difração de raios X sugeriram a predominância das fases características da η,γ-Al_2O_3, sem a identificação de fases cristalinas bem definidas associadas ao potássio, o que indica elevada dispersão ou possível caráter amorfo dessas espécies sobre o suporte. Esse comportamento é desejável em sistemas catalíticos, pois favorece a disponibilidade de sítios ativos.

A análise textural revelou que os materiais apresentam estrutura mesoporosa, com diâmetros de poros na faixa de 2,5 a 50 nm, característica típica de aluminas de transição e altamente favorável para aplicações catalíticas, uma vez que facilita a difusão de reagentes e produtos.

As micrografias de MEV evidenciaram alterações morfológicas significativas após a impregnação, com aumento da aglomeração das partículas e maior heterogeneidade superficial. Esse efeito pode ser atribuído à modificação das interações interparticuladas e à redistribuição das espécies durante o processo de secagem, contribuindo para a formação de aglomerados mais densos. Em concordância, os resultados de análise granulométrica indicaram aumento nos valores de D50 e D90, reforçando a ocorrência de reaglomeração.

Do ponto de vista químico, a incorporação de potássio promove modificações nas propriedades ácido-base da superfície da alumina, com tendência à redução da acidez e aumento da basicidade, o que pode impactar positivamente o desempenho catalítico em reações sensíveis a esses parâmetros.

Dessa forma, os resultados obtidos indicam que o catalisador sintetizado apresenta propriedades estruturais, morfológicas e texturais adequadas para aplicação em processos de catálise heterogênea. Em particular, espera-se que esses materiais apresentem bom desempenho em reações relacionadas à produção de biocombustíveis, como a transesterificação, em função da adequada dispersão das espécies ativas e da natureza mesoporosa do suporte. Estudos futuros envolvendo testes catalíticos são necessários para validar experimentalmente essas previsões e avaliar parâmetros como atividade, seletividade e estabilidade operacional.

REFERÊNCIAS

[1] ALVES, A. A. M. **Extração de alumina-uma avaliação dos parâmetros influentes**. 2017. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Pará.

[2] ALSHARIFI, M.; ZNAD, H. Development of a lithium based chicken bone (Li-Cb) composite as an efficient catalyst for biodiesel production. **Renewable energy**, v. 136, p. 856-864, 2019.

[3] AMEEN, M.; AZIZAN, M. T.; RAMLI, A.; YUSUP, S.; ABDULLAH, B. The effect of metal loading over Ni/γ-Al_2O_3 and Mo/γ-Al_2O_3 catalysts on reaction routes of hydrodeoxygenation of rubber seed oil for green diesel production. **Catalysis Today**, v. 355, n. 15, p. 51-54, 2020.

[4] ARANOVIH, G.; DONOHUE, M. Analysis of adsorption isotherms: Lattice Theory predictions, classification of isotherms for gas-solid equilibria and similarities in gas and liquid adsorption behavior. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 200, p. 273-290, 1998.

[5] GONZALEZ-AGUILAR, A. M.; RIESCO-ÁVILA, J. M.; MARTÍNEZ-ROSALES, M.; TEJEDA-DEL-CUETO, M. E.; VIGUERAS-ZUNIGA, M. O.; HERNÁNDEZ-HERNÁNDEZ, J. A Comparative evaluation of bimetallic alumina-supported catalysts: Synthesis, characterization and catalytic performance in pyrolysis of expanded polystyrene waste. **Catalysts**, v. 15, n. 12, p. 1094, 2025.

[6] ARGYLE, M.; BARTHOLOMEW, C. Heterogeneous Catalyst Deactivation and Regeneration: A Review. **Catalysts**, v. 5, n. 1, p. 145–269, 2015.

[7] ARNOLD, R. A.; MOTTA, I. L.; HILL, J. M. Impact of particle size and catalyst dispersion on gasification rates measured in a thermogravimetric analysis unit: Case study of carbon black catalyzed by potassium or calcium. **Fuel**, v. 15, p. 119677, 2021.

[8] BALDOVINO-MEDRANO, V. G.**;** NIÑO-CELIS, V.; GIRALDO, R. I**.** Systematic analysis of the nitrogen adsorption–desorption isotherms recorded for a series of materials based on microporous–mesoporous amorphous aluminosilicates using classical methods. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 68, n. 9, p. 1-16, 2023.

[9] BOZ, N.; DEGIRMENBASI, N.; KALYON, D. M. Conversion of biomass to fuel: Transesterification of vegetable oil to biodiesel using KF loaded nano-γ-Al_2O_3 as catalyst. **Applied Catalysis B**: Environmental, v .89, p.590–596, 2009.

[10] BUGROVA, T. A.; DUTOV, V. V.; SVETLICHNYI, V. A.; CORBERÁN, V. C.; MAMONTOV, G. V. Oxidative dehydrogenation of ethane with CO_2 over CrOx catalysts supported on Al_2O_3, ZrO_2, CeO_2 and $Ce_xZr_{1-x}O_2$. **Catalysis Today**, v. 333, p. 71-80, 2019.

[11] CARTAXO, J. M. **Síntese de alumina utilizando ativação química e energia térmica**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, 2011.

[12] COSTA, T. K. O.; SANTOS, S. B. F.; SILVA, C. B.; BARROS NETO, E. L.; PEREIRA, C. G.; FREITAS, N. L. Microstructure and morphology of mechanically sulfated acid catalysts of α-Al_2O_3. **Cerâmica**, v. 67, p. 308-315, 2021.

[13] LIU, D.; BAI, P.; WU, P.; HAN, D.; CHAI, Y.; YAN, Z. Surface chemistry and catalytic performance of chromia/alumina catalysts derived from different potassium impregnation sequences. **Applied Surface Science**, v. 351, n. 1, p. 250-259, 2015.

[14] DANTAS, J.; LEAL, E.; CORNEJO, D. R.; KIMINAMI, R. H. G. A.; COSTA, A. C. F. M. Biodiesel production evaluating the use and reuse of magnetic nanocatalysts $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ synthesized in pilot-scale. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 13, n. 1, p. 3026-3042, 2020.

[15] ESMAEILI, H. A critical review on the economic aspects and life cycle assessment of biodiesel production using heterogeneous nanocatalysts. **Fuel Processing Technology**, v. 230, 2022.

[16] FREITAS, N. L.; ASSIS, L. F. L. M.; BRITO, G. S. **CAP. 10. Síntese e caracterização de catalisadores de molibdênio suportado em alumina visando obtenção de biodiesel**. In: Princípios e aplicações em catálise Belo Horizonte/ MG, Ed. Poisson, p.246-256, 2024.

[17] FREITAS, N. L.; VIEIRA, G. J. L.; DANTAS, J.; BRITO, G. S.; COSTA, T. K. O.; LEAL, E. CAP. 4. **Síntese de Al_2O_3 via reação de combustão para utilização como suporte catalítico do Ni visando a produção de biodiesel**. In: Nanomateriais cerâmicos por reação de combustão: Síntese e Aplicações Belo Horizonte/ MG, Ed. Poisson, p. 101-120, 2021a.

[18] FREITAS, N. L.; DANTAS, J.; BARBOSA, I. M. B.; COSTA, T. K. O.; LEAL, E. CAP. 5. **Preparação de catalisadores de Co suportados em Al_2O_3 visando destinação na produção de biodiesel**. In: Nanomateriais cerâmicos por reação de combustão: Síntese e Aplicações Belo Horizonte/ MG, Ed. Poisson, p. 121-143, 2021b.

[19] FREITAS, N. L.; DANTAS, J.; COSTA, A. C. F. M.; COSTA, T. K. O.; FERREIRA, A. C. F.; MORAIS, J. R. F. **CAP. 17 - Síntese de catalisadores de níquel suportado em alumina por via úmida**. In: Engenharia no Século XXI, 1ª ed., Belo Horizonte/MG, v. 7, p. 120-128, 2019.

[20] GANESAN, R.; MANIGANDAN, S.; SHANMUGAM, S.; CHANDRAMOHAN, V. P.; SINDHU, R.; KIM, Sang-Hyoun; BRINDHADEVI, K.; PUGAZHENDHI, A. A detailed scrutinize on panorama of catalysts in biodiesel synthesis. **Science of the Total Environment**, v. 777, p. 1-16, 2021.

[21] GONG, Z.; XIE, L.; LI, W.; SITU, H.; LIU, P.; ZHOU, W.; MENG, X. Mechanistic insights into the role of alkali metal activation in CO_2 adsorption by nitrogen-doped coal-based carbon materials. **Royal Society Chemistry Advances**, v. 15, n. 52, p. 44883-44892, 2025.

[22] HELMI, M.; HEMMATI, A.; TAHVILDARI. K. Biodiesel Production from Amygdalus scoparia Using KOH/Al_2O_3 Catalyst: Optimization by Response Surface Methodology. **Iranian (Iranica) Journal of Energy and Environment**, v. 12, n. 01, p. 34 - 44, 2021.

[23] ISLAM, A.; TAUFIQ-YAP, Y. H.; RAVINDRA, P.; TEO, S. H.; SIVASANGAR, S.; CHAN, ENG-SENG. Biodiesel synthesis over millimetric γ-Al_2O_3/KI catalyst. **Energy**, v.89, p. 965-973, 2015.

[24] KESSERWANA, F.; AHMADB, M. N.; KHALILC, M.; EL-RASSY, H. Hybrid CaO/Al_2O_3 Aerogel as Heterogeneous Catalyst for Biodiesel Production. **Chemical Engineering Journal**, v. 385, 2020.

[25] LANI, N. S.; NGADI, N.; INUWA, I. M. New route for the synthesis of silica-supported calcium oxide catalyst in biodiesel production. **Renewable Energy**, v.156, p. 1266-1277, 2020.

[26] LI, C.; GUO, L.; ZHENG, W. Dissipative Particle Dynamics of Nano-Alumina Agglomeration in UV-Curable Inks. **Polymers**, v. 16, n. 18, p. 2609 (1-11), 2024.

[27] LIMA, E. G., BARBOSA, T. L. A., VASCONCELOS, P. N. M., RODRIGUES, M. G. F. Comparação de catalisadores (vd e MoO_3/vd) na transesterificação do óleo de soja para produção de biodiesel. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, v. 5, n. 2, p. 158-167, 2019.

[28] LIU, L.; CHEN, T.; CHEN, Z. Understanding the Dynamic Aggregation in Single-AtomCatalysis. **Advanced Science**, v. 11, n. 13, p. 1-19, 2024.

[29] MANOJKUMAR, N.; MUTHUKUMARAN, C. SHARMILA, G.; AISHWARYA, A. Heterogeneous nanocatalysts for sustainable biodiesel production: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 1, p. 1-41, 2021.

[30] MARINKOVIĆ, M.; WAISI, H.; BLAGOJEVIĆ, S.; ZARUBICA, A.; LJUPKOVIĆ, R.; KRSTIĆ, A.; JANKOVIĆ, B. The effect of process parameters and catalyst support preparation methods on the catalytic efficiency in transesterification of sunflower oil over heterogeneous KI/Al_2O_3-based catalysts for biodiesel production. **Fuel**, v. 315, p. 123246, 2022.

[31] MOULIJN, J. A., VAN LEEUWEN, P. W., VAN SANTEN, R. A. **Catalysis: an integrated approach to homogeneous, heterogeneous and industrial catalysis**: Elsevier; 1993.

[32] MUNNIK, PETER; DE JONGH, PETRA E.; DE JONG, KRIJN P. Recent Developments in the Synthesis of Supported Catalysts. **Chemical Reviews**, v. 115, n. 14, p. 6687–6718, 2015

[33] NISHIBATA, H.; MIYATAKE, T.; MATSUDA, Y.; UDDIN, MD. AZHAR; KATO, Y.; HARADA, A. Effect of Wettability, Number of Liquid Phases, and Agitation Procedure on Agglomeration/Breakup/Transfer of Fine Particles in Liquid. **Steel Research International**, v. 9, n. 1, p. 2300331 (1-10) 2024.

[34] PINNA, F. Supported metal catalysts preparation. **Catalysis Today**, v. 41, p. 129-37, 1998.

[35] REED, J. S. **Principles of ceramics processing**. New York: John Wiley & Sons, 1996.

[36] REKAB-DJABRIA, H.; ZAIOUC, S.; AZZOUZ-RACHED, A.; BENAMRANI, A.; DAOUD, SALAH; BELFENNACHE, D.; YEKHLEF, R.; BELOUFA, N. Structural, Electronic and Elastic Properties of Potassium Iodide under Pressure: An Ab-initio Study. **East European Journal of Physics**, v. 3, p. 298-308, 2025.

[37] SANTOS, R. C. R. **Catalisadores bimetálicos de óxidos de Mo – Cu (Ni ou Co) suportado em alumina para conversão do glicerol a intermediários químicos**. Tese (Doutorado em química) Universidade Federal do Ceará, 2016.

[38] SEKAR, M.; HALLIYAL, A. Low-temperature synthesis, characterization, and properties of lead-based ferroelectric niobates. **Journal of the American Ceramiciety Society**, v. 81, n. 2, p. 380–388, 1998.

[39] SILVA, M. F. D. **Pigmentos a base de xisto retortado impregnado com metais para aplicação em esmaltes cerâmicos**. 2017. 102f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2017.

[40] SIMÕES, L. W.; FREITAS, N. L.; DANTAS, J.; LEAL, E.; PONTES, J. R. M.; FERNANDES, P. C. R. **Obtenção de biodiesel por meio da transesterificação do óleo de soja utilizando catalisador de KOH/Al_2O_3 em diferentes composições**. In: Ampliação e Aprofundamento de Conhecimentos nas Áreas das Engenharias. 1ª ed., Ponta Grossa/PR: Atena Editora, p. 97-112, 2020.

[41] TIAN, X.; LV, F.; ZHANG, M.; WANG, W-W; HUO, L. Universal synthesis of mesoporous alumina supported nitride catalysts for hydrogen production from ammonia decomposition. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 1056, n. 25, p. 186676, 2026.

[42] WANG, W.; QU, Z.; SONG, L.; FU, Q. CO_2 hydrogenation to methanol over Cu/CeO_2 and Cu/ZrO_2 catalysts: Tuning methanol selectivity via metal-support interaction. **Journal of Energy Chemistry**, v. 40, p. 22-30, 2020.

[43] [42] WIDAYAT, W.; HADIYANTO, H.; PURBANINGDYAH, E.; SURYANTO, I.; BUDIMAN, A.; ROESYADi, A.; KUSMIYATI, K. Production of biodiesel from waste cooking oil using heterogeneous catalysts KI/γ-Al_2O_3 **Journal of Environmental Engineering and Science**, v. 15, n. 3, p. 107-112, 2020.

[44] XIAO, M.; LU, Z.; SANG, Y.; GAO, Z. Effects of supports and combined process on hydrogen purification over nickel supported catalysts. **Journal of Rare Earths**, v.38, p. 52-58, 2020.

[45] XIE, W.; PENG, H.; CHEN, L. Transesterification of soybean oil catalyzed potassium loaded on alumina as a solid-base catalyst. **Applied Catalysis A: General**, v. 300, p. 67-74, 2006.

[46] XU, D.; LIU, L.; HE, Z.; YANG, J.; WU, Z.; JING, Z. Hydrothermal upgrading of water-insoluble algal biocrude over γ-Al_2O_3 supported multi-metallic catalysts**. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 140, p.188-194, 2019.

[47] YAASHIKAA, P. R.; KUMAR, P. S.; KARISHMA, S. Bio-derived catalysts for production of biodiesel: A review on feedstock, oil extraction methodologies, reactors and lifecycle assessment of biodiesel. **Fuel**, v. 316, p. 123379, 2022.

[48] YU, Q.; YU, T.; CHEN, H.; FANG, G.; PAN, X.; BAO, X. The effect of Al^{3+} coordination structure on the propane dehydrogenation activity of $Pt/Ga/Al_2O_3$ catalysts. **Journal of Energy Chemistry**, v. 41, p. 93-99, 2020.

Capítulo 4

Obtenção do TiO_2 bifásico por reação de combustão em planta piloto: síntese, caracterização e avaliação fotocatalítica

Diones Bento dos Reis
Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa
Herbet Bezerra Sales

Resumo: Neste trabalho realizou-se a síntese do TiO2 bifásico (anatase + rutilo) por reação de combustão em planta piloto, a partir do isopropóxido de titânio IV e ureia. A mistura foi aquecida por 1 hora, atingindo ~700°C. Após a síntese, o pó obtido foi caracterizado por difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) com mapeamento por EDS, espectroscopia de UV-visível, e avaliado quanto a atividade fotocatalítica na degradação do corante violeta cristal sob irradiação UV. Os resultados de DRX confirmaram a presença das fases anatase e rutilo do TiO2; o MEV mostrou aglomerados de partículas em formato de placas irregulares e o EDS evidenciou os elementos Ti, N e O. A partir do UV-visível estimou-se a energia de band gap de 2,78 eV. Os ensaios fotocatalíticos revelaram degradação superior a 70% do corante entre 15 e 60 minutos de irradiação. Os resultados indicam que a rota por combustão em planta piloto é eficiente e escalonável para produzir fotocatalisadores aplicáveis ao tratamento de efluentes contendo corantes persistentes.

Palavras-chave: Dióxido de titânio bifásico; síntese por combustão; planta piloto; transição de fase; degradação de corantes; fotocatálise e violeta crista.

1. INTRODUÇÃO

O dióxido de titânio (TiO_2) é um composto inorgânico formado por titânio e oxigênio, pertencente ao grupo dos óxidos metálicos. Ele se apresenta como um pó branco, insolúvel em água, quimicamente estável e com elevado índice de refração. De modo geral, o dióxido de titânio é classificado como um óxido semicondutor de banda larga. A fase anatase apresenta uma lacuna de energia mais ampla, aproximadamente 3,20 eV, característica que favorece sua elevada atividade fotocatalítica. A fase rutilo apresenta um band gap ligeiramente menor, em torno de 3,02 eV (Holm et al., 2019).

Na natureza o dióxido de titânio (TiO_2) pode ser encontrado sob a estrutura de três diferentes fases: anatase (tetragonal), rutilo (tetragonal), e bruquita (ortorrômbico), sendo a fase anatase e rutilo as mais comuns (Sadia et al., 2024). Em cadeias de octaedros de TiO_6 estão organizadas as estruturas anatase e rutilo, diferem-se pelas distorções nos octaedros e pelas ligações Ti-O, que são mais curtas na fase anatase. A bruquita apresenta estrutura cristalina ortorrômbica, composta de octaedros com um átomo de titânio no seu centro e átomos oxigênio nas suas extremidades. Nos octaedros os átomos de titânio e oxigênio, possuem comprimentos de ligação diferentes. Estes são distorcidos e os átomos de oxigênio aparecem em posições diferentes na estrutura (Sadia et al., 2024).

Das fases cristalinas do TiO_2, a fase bruquita é instável, sendo de pouco interesse tecnológico e industrial em relação as outras duas fases, pois sua síntese em laboratório é a mais difícil de ser obtida (Francatto et al., 2016). Enquanto isso, a fase anatase é formada a partir de baixas temperaturas (entorno de 450°C), sendo a mais investigada cientificamente e tecnologicamente. A fase rutilo é mais estável termodinamicamente em condições normais de pressão e temperatura, sendo formada em altas temperaturas (entorno de 1000°C) (Almeida, et al., 2010).

Nas últimas décadas, a nanotecnologia tem impulsionado o desenvolvimento de materiais nanoestruturados com ampla aplicabilidade em áreas como catálise, fotorremediação e dispositivos optoeletrônicos (Adul-Rasool et al., 2024). Na fotocatalise os semicondutores irradiados por luz visível ou ultravioleta (UV) promovem elétrons da banda de valência para a banda de condução, constituindo par lacuna-elétron (h+/e-). Os pares (h+/e-) fotogerados podem se recombinar diretamente, levando à inatividade do material semicondutor, ou migrar para a superfície do material, conferindo propriedades oxi-redutoras. Dessa forma, as reações de oxidação acontecem na banda de valência, e as de redução, ocorrem na banda de condução (Vilela et al., 2021).

Dentre esses materiais, o TiO_2 é um fotocatalisador muito utilizado no tratamento de efluentes residuais devido à sua não toxicidade, excelente estabilidade, alto poder de oxidação e baixo custo. Entretanto, nanofotocatalisadores de TiO_2 usam uma pequena porcentagem de seu comprimento de onda de luz UV nesta região espectral (380nm-420nm). Sendo mais fácil para as nanopartículas de TiO_2 recombinar (e−) elétrons e (h+) buracos na superfície, isso proporciona uma capacidade fotônica mais pobre e uma taxa de reação mais lenta que afeta a capacidade de tratamento de águas residuais do nano fotocatalisador de TiO_2 (Ahmed e Haider, 2018).

Estudos recentes na literatura (Kreft et al., 2020; Zhou et al., 2021a; Kim et al., 2022) reportam que a combinação (homojunção) das fases anatase/rutilo do TiO_2, melhora seu desempenho fotocatalítico, em relação a fase anatase puro. Essa condição é possibilitada devido ao melhor aprisionamento de elétrons e/ou lacunas por uma das fases, reduzindo a taxa de recombinação 47 dos portadores de carga na outra fase.

Diversas técnicas têm sido empregadas para obtenção do TiO_2 em escala laboratorial, porém, métodos escalonáveis são ainda um desafio. A reação de combustão apresenta-se como uma alternativa promissora por ser rápida, de baixo consumo energético e com boa reprodutibilidade, características que a tornam viável para produção em escala piloto (Costa e Dantas, 2021).

Diante do exposto, este trabalho teve como objetivo sintetizar o TiO_2 bifásico (anatase + rutilo) por reação de combustão utilizando uma planta piloto (patente nº BR 002181-3) a fim de caracterizá-lo e avaliar sua eficiência como fotocatalisador frente a degradação do corante catiônico violeta cristal (VC).

2. MATERIAIS E MÉTODO

2.1. MATERIAIS

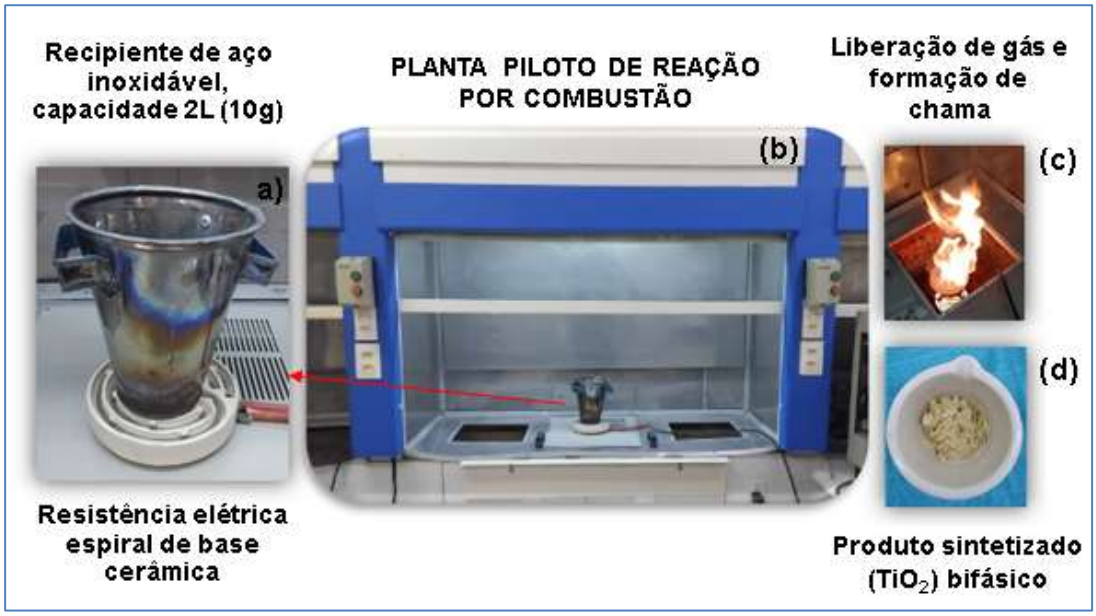
A síntese foi conduzida a partir do isopropóxido de titânio IV [$Ti(OCH(CH_3)_2)_4$] (PA, 98%) e ureia [$CO(NH_2)_2$] (PA, 98%), utilizados como precursores. Para a avaliação fotocatalítica foi utilizado o corante catiônico violeta cristal ($C_{25}H_{30}ClN_3$) (PA, 98%).

2.2. MÉTODOS

2.2.1. SÍNTESE DO TiO_2 BIFÁSICO POR REAÇÃO DE COMBUSTÃO

Foram pesados 7,11 g de isopropóxido de titânio (IV) e 18,0 g de ureia em balança analítica de precisão (modelo AY220, Shimadzu). A ureia foi previamente diluída em 5 mL de água destilada em recipiente de aço inox (reator) com capacidade para 2 L (= 10 g de solução) e aquecida por resistência elétrica em espiral de base cerâmica com potência de 2400 W, instalada em uma das câmaras da planta piloto de reação por combustão do Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos (LabSMaC/UFCG) (Figura 1b). Em seguida, o isopropóxido de titânio foi adicionado à solução de ureia diluída, e a mistura foi submetida a aquecimento a ~700°C por 60 min, resultando em cerca de 2 g de pó. O TiO_2 bifásico obtido foi macerado em almofariz e pistilo, desaglomerado, peneirado em malha ABNT/ASTM mesh #200 (abertura 75 μm) e encaminhado para as devidas caracterizações. A Figura 1, ilustra o sistema experimental utilizado na síntese de TiO_2 por reação de combustão em planta piloto (patente nº BR 002181-3).

Figura 1 – Sistema experimental utilizado na síntese de TiO_2 por reação de combustão em planta piloto: **(a)** recipiente reacional de aço inoxidável mais a resistência elétrica contendo a mistura precursora durante o processo exotérmico; **(b)** câmara de combustão da planta piloto empregada na síntese; **(c)** chama gerada durante a reação de combustão; **(d)** aspecto do material obtido após a síntese.



A quantidade de reagentes utilizados na síntese da amostra bifásica de TiO_2 permitiu sua produção em escala laboratorial, no entanto, sua reprodução em escala piloto é possível. Pois, a planta piloto consiste em uma infraestrutura composta por reatores de elevada capacidade produtiva, capazes de operar em diferentes escalas (10g, 100g e acima de 200g por batelada). Sob condições máximas de operação, o sistema pode atingir uma produção de até 60kg de material por mês (Costa e Dantas, 2021).

2.2.2. PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO DO CORANTE VIOLETA CRISTAL (VC)

Inicialmente preparou-se uma solução-mãe de VC a 50 ppm: 0,05 g do corante (pó) foram transferidos para um balão volumétrico de 1000 mL e completados com água destilada à temperatura ambiente até o menisco, homogeneizando em seguida. Para obter a solução teste com concentração inicial (C_1) de 10 ppm para os ensaios fotocatalíticos, realizou-se a diluição da solução-mãe utilizando a Eq. (1) da conservação de massa (Horne Jr., et al., 2022):

$$C_1 \, x \, V_1 = C_2 \, x \, V_2 \qquad \textbf{Eq. (1)}$$

Onde:

- C_1 = 50 ppm (concentração da solução-mãe)
- C_2 = 10 ppm (concentração desejada)
- V_1 = 100 mL (volume da solução-mãe a ser usado)
- V_2 = 500 mL (volume final desejado).

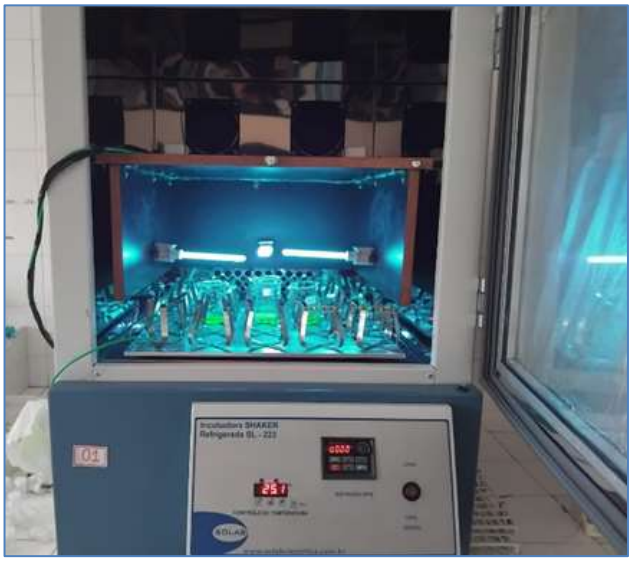
Dos cálculos concluiu-se que 100 mL da solução-mãe eram necessários. Assim, transferiram-se 100 mL para um balão volumétrico de 500 mL e completou-se com água até o volume de aferição, obtendo-se a solução teste a 10 ppm (pH = 6,0).

2.2.4. AVALIAÇÃO FOTOCATALÍTICA

O corante catiônico VC foi empregado para avaliar o desempenho do TiO_2 bifásico sintetizado como fotocatalisador. Em cada ensaio, 10 mg do fotocatalisador foram dispersos em 10 mL de solução do corante preparada a 10 ppm. Os experimentos foram realizados em uma incubadora shaker refrigerada (SOLAB, modelo SL 223) acoplada a um fotoreator (Figura 2) equipado com três lâmpadas UV C (λ = 200–280 nm, 9 W) posicionadas a 20 cm das amostras.

Figura 2 ilustra a imagem da incubadora SHAKER com fotoreator acoplado utilizado para avaliação fotocatalítica.

Figura 2 – Incubadora SHAKER com fotoreator acoplado e a distribuição das lâmpadas utilizadas nos testes fotocatalíticos.



Todos os testes foram executados em triplicata a 25 °C, com pH da solução de VC igual a 6,0. Após tempos de irradiação de 15, 30, 45 e 60 minutos, as amostras foram centrifugadas em centrífuga refrigerada (SOLAB, modelo SL 703) por 10 min a 5000 rpm, e, em seguida, analisadas por espectroscopia UV-Visível em espectrofotômetro (NOVA INSTRUMENTS, modelo UVM51).

A eficiência fotocatalítica foi acompanhada pela variação da concentração do corante ao longo dos tempos, calculada pela Eq. (2) (Daneshvar et al., 2007):

$$\%\ Degradação = \frac{C_0 - C_t}{C_0} x100 \qquad \textbf{Eq. (2)}$$

Onde:

- C_0 = concentração inicial
- C_t = concentração no tempo t

2.2.5. CARACTERIZAÇÕES

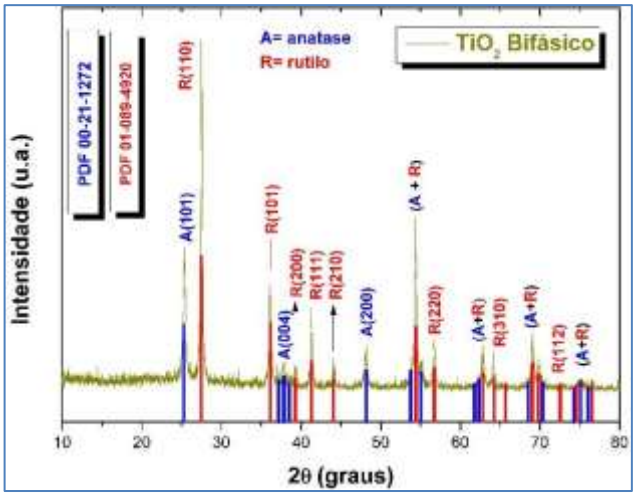
O TiO_2 bifásico sintetizado foi caracterizado pelas técnicas físico-químicas de difração de raios X (DRX) (identificação das fases cristalinas), microscopia eletrônica de varredura combinada com espectroscopia por energia dispersiva de raios X (MEV-EDS) (morfologia e identificação elementar), e espectroscopia de UV-Visível (absorção UV-visível e determinação do *band gap*).

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

O difratograma de raios X do TiO_2 sintetizado em planta piloto por reação de combustão está ilustrado na Figura 3. A análise dos padrões de difração permitiu a identificação das fases cristalinas presentes no material, com base nas fichas cristalográficas correspondentes.

Figura 3 – Difratograma de raios X da amostra de TiO_2 bifásica sintetizada.



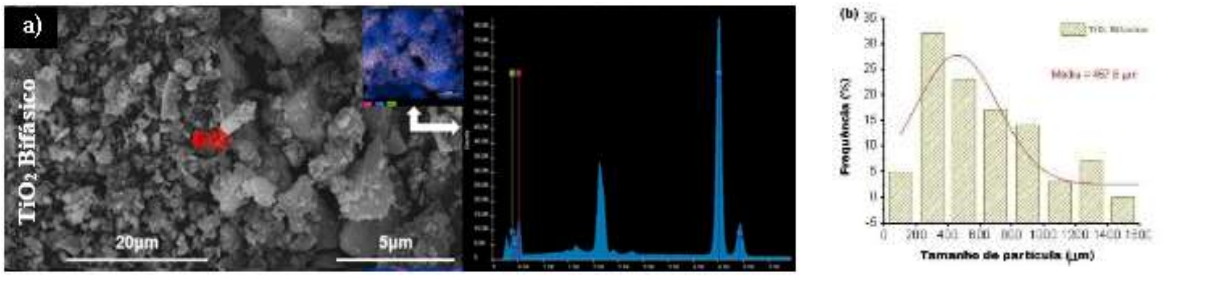
O difratograma apresentou duas fases cristalinas com a presença de picos de difração da fase anatase, conforme a ficha cristalográfica PDF nº 00-021-1272 e picos de difração da fase rutilo, sendo evidenciado pela ficha cristalográfica PDF nº 01-089-4920. A temperatura de 700°C, surgiram picos em 2θ = 25.3°, 37.8°, 38.5°, 48.1°, 53.1°, 55.3°, 62.6°, 68.7°, 70,0° e 75.0°, correspondendo aos planos cristalográficos (101), (004), (112), (220), (105), (211), (204), (116), (220) e (215) da fase anatase. Além disso, surgiram picos em 2θ = 27.5°, 36.1°, 39.4°, 41.3°, 44.1°, 54.4°, 56.7°, 64.1° e 69.8°, que se referem aos planos cristalográficos (110), (101), (200), (111), (210), (220), (310) e (112) da fase rutilo, caracterizando o material como bifásico.

Dessa forma, os resultados de DRX aqui obtidos corroboram com os difratogramas exibidos por Garcia-Contreras et al., (2022), que sintetizaram nanoestruturas de TiO_2 pelo método sol-gel utilizando o isopropóxido de titânio V como precursor metálico. E o trabalho de Zhanjun et al., (2024), que obtiveram diversas estruturas cristalinas de TiO_2 a partir de um óxido comercial para aplicações em catalise.

3.2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) COM MAPEAMENTO POR EDS E DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULAS

As imagens MEV com mapeamento realizado por EDS e a distribuição do tamanho de partículas da amostra de TiO_2 bifásica está ilustrada na Figura 4(a-b).

Figura 4 – **(a)** Microscopias com mapeamento por EDS e **(b)** distribuição do tamanho de partícula da amostra de TiO_2 bifásica sintetizada.



A análise da micrografia da Figura 4 (a-b), revela que a amostra bifásica do TiO_2, é composta por aglomerados de partículas com morfologia de pequenas placas irregulares de tamanho médio de 457,6µm (Figura 4b), indicando uma certa porosidade. Sadia et al., (2024) destacam que os cristais de anatase geralmente se apresentam como bipirâmides ou octaedros facetados e bem definidos, enquanto os cristais de rutilo possuem estruturas alongadas em formato de agulha. Contudo, Reyes-Coronado et al., (2008) ressalta que essas morfologias são tendências gerais, podendo haver variações conforme método de síntese. Assim, nossos resultados estão em consonância a literatura.

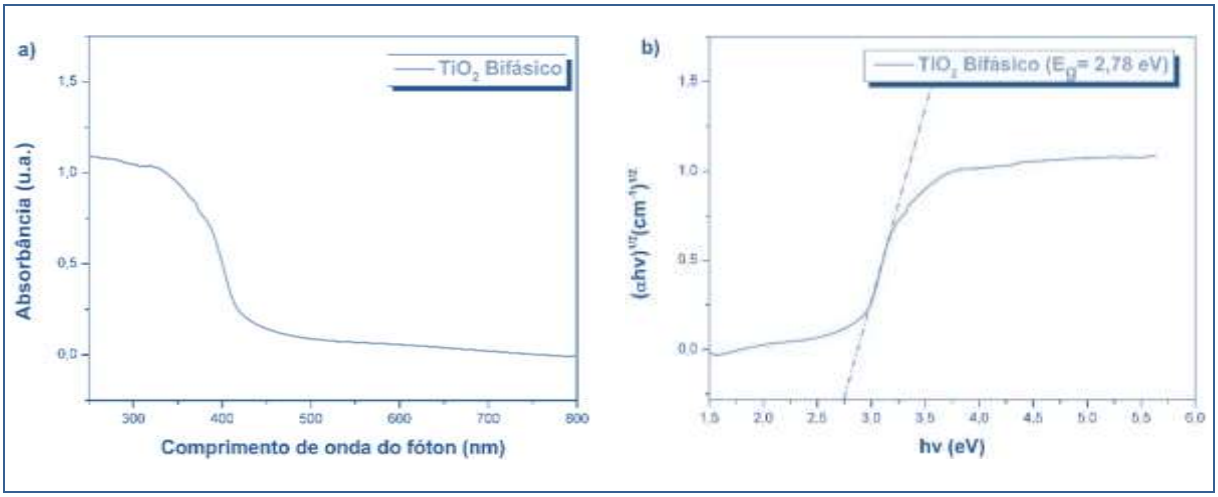
O resultado da composição química obtida por MEV-EDS (Figura 4a) da amostra de TiO_2 sintetizada mostra que os elementos identificados confirmam as fases cristalográficas determinadas pelo difratograma de raios X (Figura 3). A amostra é predominantemente composta pelos elementos-alvo: titânio (Ti), com percentual em peso de 58,0%, nitrogênio (N) com percentual de 5,01%, e oxigênio (O) com percentual de 37,0%. Os teores de N e O são provenientes dos precursores ureia (CH_4N_2O) e isopropóxido de titânio IV ($Ti(OCH(CH_3)_2)_4$) utilizados na síntese. Ao comparar esses resultados com a literatura, notamos que os elementos-alvo identificados coincidem com os reportados Simhadri et al., (2024).

3.3. ESPECTROSCOPIA DE UV-VISÍVEL

A Figura 5(a, b) ilustra os espectros de absorção óptica UV-visível na faixa de 220-800 nm da amostra de TiO_2 bifásica sintetizada. O valor de *band gap* (E_g) da amostra foi

estimado pelo método de *Wood & Tauc* [Antony et al., (2011); Sadia et al., (2024); Buddiga et al., (2025)], conforme apresentado na Figura 5.

Figura 5 – **(a)** Espectro de absorção óptica UV-visível e **(b)** diagrama de *Wood & Tauc* da amostras de TiO_2 bifásica sintetizada.



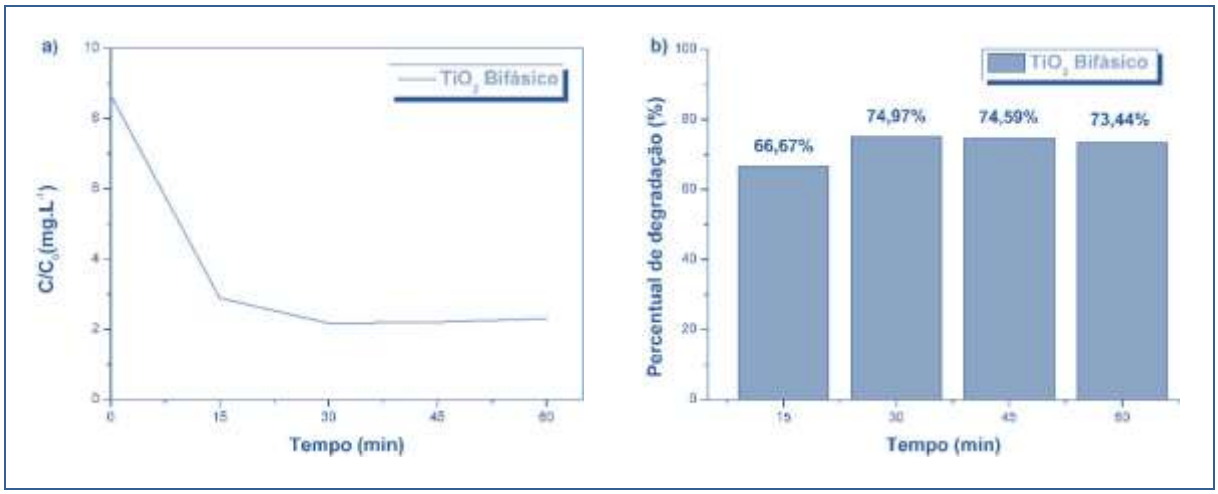
O espectro de absorção UV-vis indica que a amostra exibe uma cauda de absorção mais ampla na região do visível (UV-visível), estendendo-se para 400 nm (Figura 5a). Isso sugere que a temperatura elevada de síntese estimulou a transição de elétrons através do *band gap* do material, da banda de valência (BV) para banda de condução (BC), causando essa flutuação na absorção.

Como resultado, observamos uma diminuição correspondente à absorbância (quantidade de luz absorvida) na região UV do espectro (Sadia et al., (2024)). Além disso, o valor da energia de *band gap* é de E_g = 2,78 eV (Figura 5b). Conforme relatado por Antony *et al.,* (2011), *Su et al.,* (2008) e Nair *et al.,* (2011), a absorbância diminui à medida que o comprimento de onda se desloca do ultravioleta para as regiões visível e infravemelho próximo (NIR), indicando que comprimentos de ondas maiores correspondem a menores energias de *band gap* e virse-versa. Assim, nossos resultados estão alinhados com a literatura e refletem o estado bifásico do material, ou seja, as fases anatase e rutilo, evidenciadas pela análise de DRX.

3.4. AVALIAÇÃO FOTOCATALÍTICA

A Figura 6(a,b) ilustra o comportamento da degradação fotocatalítica e os percentuais de degradação do corantes violeta cristal (VC) ao longo do tempo, variando de 0 a 60 minutos, na presença da amostra de TiO_2 bifásica sintetizadas e sob irradiação de luz UV.

Figura 6 – **(a)** comportamento temporal da degradação fotocatalítica do corante VC; e **(b)** percentuais de degradação alcançados na presença da amostra de TiO_2 bifásica sintetizada.



Analisando a Figura 6(a, b), observa-se uma redução significativa na concentração inicial do corante catiônico de referência VC, que diminuiu de 8,670 $mg.L^{-1}$ para 2,3026 $mg.L^{-1}$ após 60 min de irradiação UV (Figura 6a), resultando em degradações de 66,67%, 74,97%, 74,59% e 73,44% (Figura 6b). A análise UV-vis indicou que o material (TiO_2 bifásico) apresentou atividade fotocatalítica na degradação do corante catiônico VC. Assim, a eficiência catalítica do TiO_2 bifásico, está relacionada ao seu baixo valor de *band gap* de 2,78 eV.

Ademais, a eficiência catalítica da fase bifásica é explicada pelo acoplamento entre as fases rutilo e anatase, formando uma heterojunção. Yang e Weng (2015), observaram que a banda de condução (BC) da fase anatase é 0,2 eV maior que a da fase rutilo, permitindo a transferência de elétrons fotogerados da BC da anatase para a da rutilo. O alinhamento adequado entre os *band gaps* dessas fases facilita a separação dos pares e^-/h^+ na superfície, inibindo sua recombinação, o que contribuiu para o desempenho fotocatalítico do TiO_2 bifásico.

4. CONCLUSÕES

Foi demonstrada com sucesso a síntese do dióxido de titânio (TiO_2) bifásico por meio do método de reação de combustão empregando uma planta piloto. A metodologia utilizada mostrou-se reprodutível e viável para produção em larga escala.

A análise estrutural confirmou a formação da heteroestrutura anatase/rutilo do TiO_2, sendo favorecida pela temperatura de ~700°C atingida durante a reação. A morfologia aliada ao valor da energia de band gap (2,78 eV) contribuiu para a melhoria da separação dos pares elétron-buraco (e-/h+). Esses fatores refletiram diretamente no desempenho fotocatalítico do material, que apresentou boa eficiência na degradação do corante VC sob irradiação UV com percentuais de degradação superiores a 70% em até 60 min.

Como perspectivas futuras, destaca-se a investigação do desempenho do TiO_2 bifásico sob irradiação de luz visível, bem como a modificação do material por dopagem ou acoplamento com outros semicondutores, visando ampliar ainda mais sua eficiência

fotocatalítica. Além disso, estudos voltados à otimização dos parâmetros de síntese e à avaliação da estabilidade e reutilização do fotocatalisador são fundamentais para consolidar sua aplicação em processos de tratamento de efluentes em escala piloto e industrial.

REFERÊNCIAS

[1] ADUL-RASOOL, A. A.; ATHAIR, D. M.; ZAIDAN, H. K.; RHEIMA, A. M.; AL-SHARIFY, Z. T.; MOHAMMED, S. H.; KIANFAR, E. 0,1,2,3D nanostructures, types of bulk nanostructured materials, and drug nanocrystals: An overview. **Cancer Treatment and Research Communications**, v. 40, p. 100834, 2024.

[2] ABASSI, K.; ALI, A. B; CHAABANE, T. B.; YOUNAS, M.; Younas, M.; Pecoraro, C. M.; Altalhi, T.; Mezni, A.; Bellardita, M. Investigating the photocatalytic activity of hybrid ZnO@TiO_2 nanocomposites towards dyes degradation. **Materials Chemistry and Physics**, v. 334, p. 131172, 2025.

[3] AHMED, S. N.; HAIDER, W. Heterogeneous photocatalysis and its potential applications in water and wastewater treatment: a review. **Nanotechnology**, (29) 2018.

[4] ALMEIDA, E. P.; COSTA, A. C. F. M.; FREITAS, N. L.; RIBEIRO, P. C.; KIMINAMI, R. H. G. A.; LIRA, H. L. Síntese de TiO_2 por reação de combustão utilizando anilina e carbohidrazida como combustível. In**:** **CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA MECÂNICA – CONEM**, 6, 2010, Campina Grande. Anais. Campina Grande: ABCM, 18-21ago, 2010.

[5] ANTONY, R. P.; MATHEWS, T.; DASGUPTA, A.; DASH, S.; TYAGI, A. K.; RAJ, B. Rapid breakdown anodization technique for the synthesis of high aspect ratio and high surface area anatase TiO_2 nanotube powders. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 184, n. 3, p. 624-632, 2011.

[6] OSTA, R.; ENACHE, L-B.; MIHAI, G. V.; VÁZQUEZ, J. A.; VALCÁRCEL, J.; ANICAI, L.; ENACHESCU, M.; PEREIRA, C. M. "Unlocking the power of amorphous TiO_2-decorated biocarbon composite: Enhanced photocatalytic performance for crystal violet dye degradation." **Journal of Water Process Engineering**, v. 71, p. 107288, 2025.

[7] BUDDIGA, L. R.; GAJULA, G. R.; JAISHREE, G. Methyl Orange Dye degradation of dual doped TiO_2 nanoparticles via adjusting visible light absorption. **Journal of the Indian Chemical Society**, v. 102, n. 9, p. 101938, 2025.

[8] COSTA, A. C. F. M.; DANTAS, J. (Orgs.). Nanomateriais cerâmicos por reação de combustão: síntese e aplicações. 1ª ed. v. 1. Belo Horizonte: **Editora Poisson**, 2021.

[9] DANESHVAR, N.; SALARI, D.; KHATAEE, A. R. Photocatalytic degradation of azo dye Acid Red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO_2. **Journal of Photochemistry and Photobiology A**, v. 162, p. 317–322, 2004.

[10] DUAN, H.; LI, X.; WANG, C.; ZHANG, C.; YU, K.; CHEN, L.; ZHANG, Y.; JI, J.; XIANFENG YANG, X.; YANG, D. TiO_2-facet-dependent effect on methane combustion over Ir/TiO_2 catalysts. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 70, p. 378–387, 2025.

[11] FRANCATTO, P.; SOUZA NETO, F. N.; NOGUEIRA, A. E.; KUBO, A. M.; RIBEIRO, L. S.; GONÇALVES, L. P.; GORUP, L. F.; LEITE, E. R.; CAMARGO, E. R. Enhanced reactivity of peroxo-modified surface of titanium dioxide nanoparticles used to synthesize ultrafine bismuth titanate powders at lower temperatures. **Ceramics International**, v. 42, n. 14, p. 15767-15772, 2016.

[12] GARCÍA-CONTRERAS, L. A.; FLORES-FLORES, J. O.; ARENAS-ALATORRE, J.; CHÁVEZ-CARVAYAR, J. Á. Synthesis, characterization and study of the structural change of nanobelts of TiO_2 ($H_2Ti_3O_7$) to nanobelts with anatase, brookite and rutile phases. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 923, p. 166236, 2022.

[13] HOLM, A.; HAMANDI, M.; SIMONET, F.; JOUGUET, B.; DAPPOZZE, F.; GUILLARD, C. Impact of Rutile and Anatase Phase on the Photocatalytic Decomposition of Lactic Acid. **Appl. Catal. B Environ**, v. 253, p. 96–104, 2019.

[14] HORNE JR., JOHN H.; WOOLLEY, HENRY W.; ROY, AUBREY; SCHLUCHTER, WENDY M.; HOWARD JEROME J. *Teaching Basic Calculations in an Introductory Biology Lab*. **Journal of Microbiology & Biology Education**, v. 23, n. 1, p. e00199-21, 2022.

[15] KIM, S. A.; HUSSAIN, K.; ABBAS, M. A.; BANG, J. H. Solid state phase transformation of rutile into high temperature anatase in TiO_2. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 315, p. 123510, 2022.

[16] KREFT, S.; WEI, D.; JUNGE, H.; BELLER, M. Recent advances on TiO_2-based photocatalytic CO_2 reduction. **EnergyChem,** v. 2, p. 100044, 2020.

[17] LEITE, A. M. D.; GAMA, L.; LIRA, H. L.; LUCENA, J. B. O.; KIRINAMI, R. H. G. A.; COSTA, A. C. F. M. Síntese do TiO_2 por reação de combustão. **Anais do 47° Congresso Brasileiro de Cerâmica**, João Pessoa, PB, 15–18 jun. 2003. São Paulo: Associação Brasileira de Cerâmica, p. 799, 2003.

[18] MA, X.; XUE, L.; LI, Y.; YANG, M.; YAN, Y. Controlling the crystalline phase of TiO_2 powders obtained by the solution combustion method and their photocatalysis activity. **Ceramics International**, v. 41, n. 9, p. 11927-11935, 2015.

[19] NAIR, R. G.; PAUL, S.; SAMDARSHI, S. K. High UV/visible light activity of mixed phase titania: A generic mechanism. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 95, p. 1901–1907, 2011.

[20] PAN, X.; YANG, M.; FU, X.; ZHANG, N.; XU, Y. Defective TiO_2 with oxygen vacancies: synthesis, properties and photocatalytic applications. **Nanoscale**, v. 5, p. 3601–3614, 2013.

[21] REYES-CORONADO, D.; RODRÍGUEZ-GATTORNO, G.; ESPINOSA-PESQUEIRA, M. E.; CAB, C.; COSS, R.; OSKAM, G. Phase-pure TiO_2 nanoparticles: anatase, brookite and rutile. **Nanotechnology**, v. 19, p. 145605, 2008.

[22] SADIA, S. I.; SHISHIR, MD. K. H.; AHMED, S.; AIDID, A. R.; ISLAM, MD. M.; RANA, MD. M.; AL-REZA, S. MD; ALAM, MD. A. Crystallographic biography on nanocrystalline phase of polymorphs titanium dioxide (TiO_2): A perspective static review. **South African Journal of Chemical Engineering**, v. 50, p. 51–64, 2024.

[23] SILVA, A. L.; FARIAS, A. F. F.; COSTA, A. C. F. M. Avaliação do tratamento térmico no catalisador magnético $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ e sua atividade catalítica na produção de biodiesel por transesterificação e esterificação simultânea do óleo de fritura. **Cerâmica**, v. 65, p. 13-27, 2019.

[24] SIMHADRI, K.; RAO, P. S.; PASWAN, M. Improving the combustion and emission performance of a diesel engine with TiO2 nanoparticle blended Mahua biodiesel at different injection pressures. **International Journal of Thermofluids**, v. 21, p. 100563, 2024.

[25] SU, W.; ZHANG, J.; FENG, Z.; CHEN, T.; YING, P.; LI, C. Surface Phases of TiO_2 Nanoparticles Studied by UV Raman Spectroscopy and FT-IR Spectroscopy. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 20, p. 7710–7716, 2008.

[26] VILELA, V. B., THYSSEN, V. V., RODRIGUES, L. N., FONSECA, F. C. Enhancing the catalytic activity of lanthanum-Ceria fluorite for methane conversion in SOFC. **ECS Transactions,** v. 103 (1), p. 1917–1925, 2021.

[27] WU, R.; ZHANG, H.; LIU, W.; BAI, R.; ZHENG, D.; TIAN, X.; LIN, W.; LI, L.; KE, Q. In-situ biomimetic synthesis of Ru-TiO_2/PC composite for photocatalytic dye degradation of wastewater under simulated sunlight. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 1011, p. 178418, 2025.

[28] YANG, M.; WENG, Y. Band alignment and controllable electron migration between rutile and anatase TiO_2. **Scientific Reports**, v. 5, p. 11482, 2015.

[29] ZHANG, D.; YANG, M.; DONG, S. Improving photocatalytic activity of TiO_2 through reduction. **RSC Advances**, v. 5, p. 35661, 2015.

[30] ZHANG, X.; MA, Y. Towards high-efficiency photocatalytic TiO_2 nanosheets: mechanisms, modifications, and breakthroughs. **Phys. Chem. Chem. Phys.** v.27, p.17630-17651, 2025.

[31] ZHANJUN, H.; KUN, G.; YUANYUAN, D.; QIANG, N.; TIEJUN, L.; LIANGSHU, Z. Regulating crystal phase of TiO_2 to enhance catalytic activity of Ni/TiO_2 for solar-driven dry reforming of methane. **Journal of Fuel Chemistry and Technology**, v. 52, p. 1203–1213, 2024.

[32] ZHOU, Z.; YIN, H.; ZHAO, Y.; ZHANG, J.; LI, Y.; YUAN, J.; TANG, J.; WANG, F. Synthesis of Magnetic Fe_2O_3/Rutile TiO_2 Hollow Spheres for Visible-Light Photocatalytic Activity. **Catalysts,** v. 11, p. 396, 2021a.

Capítulo 5

Ferritas $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ reaproveitadas: uma abordagem sustentável para o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos na produção de biodiesel

Fernando Alves da Silva
Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa
Gabriel Gonçalves de Andrade
Herbet Bezerra Sales

Resumo: O reaproveitamento de resíduos laboratoriais contendo materiais de alto valor agregado tem se mostrado uma estratégia promissora para a mitigação de passivos ambientais e a promoção da economia circular. Nesse contexto, o presente estudo investigou o potencial catalítico de ferritas Ni0,5Zn0,5Fe2O4 provenientes de pesquisas anteriores, armazenadas por longos períodos, para aplicação na síntese de biodiesel a partir de óleo residual de cozinha pela rota etílica. As amostras individuais foram caracterizadas estruturalmente e, após confirmação da preservação da fase espinélio, foram homogeneizadas para obtenção de uma amostra composta (FM). As técnicas de DRX, FTIR, MEV-EDS, adsorção-dessorção de N_2 (BET) e distribuição granulométrica evidenciaram a manutenção da estrutura cristalina, composição elementar adequada, morfologia aglomerada e textura mesoporosa, com área superficial compatível com aplicações catalíticas. Os ensaios catalíticos demonstraram que a ferrita reaproveitada apresentou desempenho satisfatório na transesterificação/esterificação simultânea, confirmando sua estabilidade estrutural e funcional mesmo após prolongado armazenamento. Os resultados indicam que o reaproveitamento de ferritas Ni-Zn constitui uma alternativa tecnicamente viável, ambientalmente sustentável e economicamente atrativa para a produção de biocombustíveis.

Palavras-chave: Ferritas magnéticas; catálise heterogênea; transesterificação/esterificação; biodiesel; reaproveitamento.

1. INTRODUÇÃO

A crescente demanda por energia, associada ao crescimento populacional e à intensificação das atividades industriais, tem elevado as emissões de gases de efeito estufa a níveis críticos. Esse cenário impulsiona o desenvolvimento de fontes renováveis e ambientalmente sustentáveis. Entre elas, o biodiesel destaca-se por sua biodegradabilidade, caráter renovável e menor emissão de poluentes. O biodiesel é produzido por reações de transesterificação ou esterificação de óleos vegetais e gorduras animais com alcoóis de cadeia curta (Singh *et al.*, 2019; Shanthini *et al.*, 2025).

Apesar de suas vantagens ambientais e técnicas, a produção de biodiesel enfrenta desafios econômicos significativos, principalmente devido ao custo elevado das matérias-primas convencionais. Nesse contexto, os óleos residuais de cozinha surgem como alternativa promissora, por aliarem baixo custo e benefícios ambientais, ao mesmo tempo em que mitigam os impactos do descarte inadequado desses resíduos. Essa abordagem integra princípios da economia circular, transformando um passivo urbano em recurso energético, e promovendo a valorização de resíduos no contexto da transição energética sustentável (Burmana *et al.*, 2025; Jumah *et al.*, 2025).

A eficiência da produção de biodiesel depende diretamente do catalisador empregado. Catalisadores heterogêneos destacam-se por sua fácil separação, possibilidade de reuso, elevada estabilidade térmica e menor impacto ambiental. Entre eles, as ferritas do tipo espinélio, especialmente as de níquel-zinco (Ni–Zn), têm atraído grande interesse. Isso se deve às suas propriedades estruturais e magnéticas ajustáveis, que permitem recuperação magnética eficiente e desempenho catalítico promissor (Mahesh, 2024; Zhao *et al.*, 2025). Estudos recentes, como o de Dantas *et al.* (2020) reportam o alto potencial de reciclabilidade e desempenho catalítico das ferritas Ni–Zn sintetizadas por reação de combustão em processos de transesterificação, associando tais características à presença de sítios ativos superficiais e elevada área específica, que favorecem a conversão de triglicerídeos em ésteres alquílicos.

Apesar dos avanços reportados, ainda são limitados os estudos que abordam o reaproveitamento de ferritas Ni–Zn residuais oriundas de pesquisas laboratoriais para aplicação direta em reações de transesterificação/esterificação simultânea (TES), especialmente empregando óleo de cozinha residual e etanol. Essa lacuna na literatura assume relevância científica e tecnológica, uma vez que diferentes trabalhos já evidenciam o elevado potencial de reutilização dessas ferritas ferrimagnéticas sem perdas significativas de desempenho (Prabu e Chiang, 2021; Mondal *et al.*, 2023). Nesse contexto, a valorização de materiais residuais desse tipo surge como estratégia promissora para a redução de custos e da geração de resíduos laboratoriais, além de ampliar o ciclo de vida de nanomateriais funcionais, alinhando-se aos princípios da sustentabilidade e da produção química limpa.

Diante desse panorama, o presente estudo visa desenvolver e caracterizar um nanocatalisador heterogêneo à base de ferrita Ni–Zn residual para a produção de biodiesel a partir de óleo de cozinha residual pela rota etílica. Os materiais foram avaliados por DRX, FTIR, análise granulométrica e MEV. O biodiesel obtido foi analisado quanto à composição e ao rendimento reacional. Busca-se comprovar o desempenho catalítico, a estabilidade e a reciclabilidade das ferritas após longo armazenamento. O trabalho propõe uma alternativa sustentável e de baixo custo, alinhada aos princípios da economia circular.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1. BIODIESEL

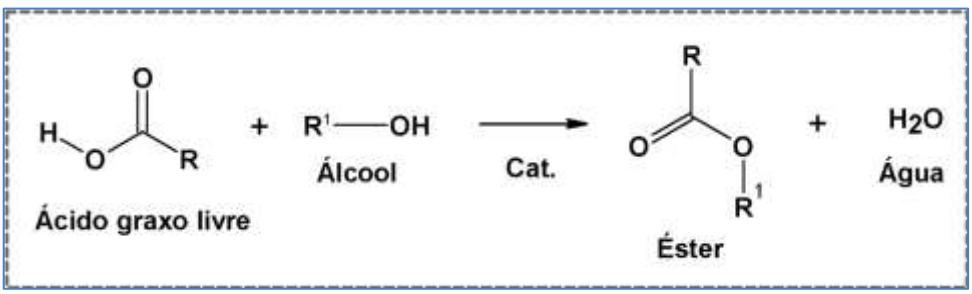
A transição para uma economia de baixo carbono tem se tornado uma prioridade global diante das metas de neutralidade climática até 2050. Esse compromisso, alinhado às diretrizes do Acordo de Paris, busca conter o aumento da temperatura média global em até 1,5 °C por meio da redução significativa das emissões de gases de efeito estufa (GEE) e da ampliação do uso de fontes renováveis de energia. Nesse contexto, a bioenergia desponta como um dos pilares mais promissores para a descarbonização de sistemas produtivos e de transporte, oferecendo alternativas sustentáveis aos combustíveis fósseis tradicionais (Lima e Hamzagic, 2022; IPCC, 2023).

A bioenergia engloba combustíveis sólidos, líquidos e gasosos obtidos a partir da biomassa, incluindo plantas, resíduos agrícolas, óleos vegetais, gorduras animais e gases oriundos da decomposição de matéria orgânica. Esses recursos renováveis permitem a produção de combustíveis ecologicamente compatíveis, com potencial de mitigação das emissões de GEE ao longo de seu ciclo de vida (Nogueira *et al.*, 2021; Mensah *et al.*, 2025). De acordo com o relatório da Fortune Business Insights (2025), o mercado global de biocombustíveis líquidos foi estimado em US$ 160,56 bilhões em 2024, com projeções de expansão superiores a US$ 100 bilhões entre 2025 e 2032. O Brasil ocupa posição de destaque nesse cenário, sendo o segundo maior produtor mundial de biocombustíveis, com produção aproximada de 65.026 m^3/dia, impulsionada principalmente pelo etanol e pelo biodiesel, considerados substitutos viáveis dos derivados de petróleo.

Entre os diferentes substitutos energéticos renováveis, os biocombustíveis líquidos têm se mostrado particularmente estratégicos para o setor de transporte, contribuindo para a redução das emissões e para o cumprimento de metas de sustentabilidade energética. Sua utilização permite substituir parcial ou totalmente os combustíveis fósseis em maquinários, sistemas de geração e frotas de veículos, constituindo uma rota tecnológica fundamental na transição energética verde (Bazyar e Sheidaee).

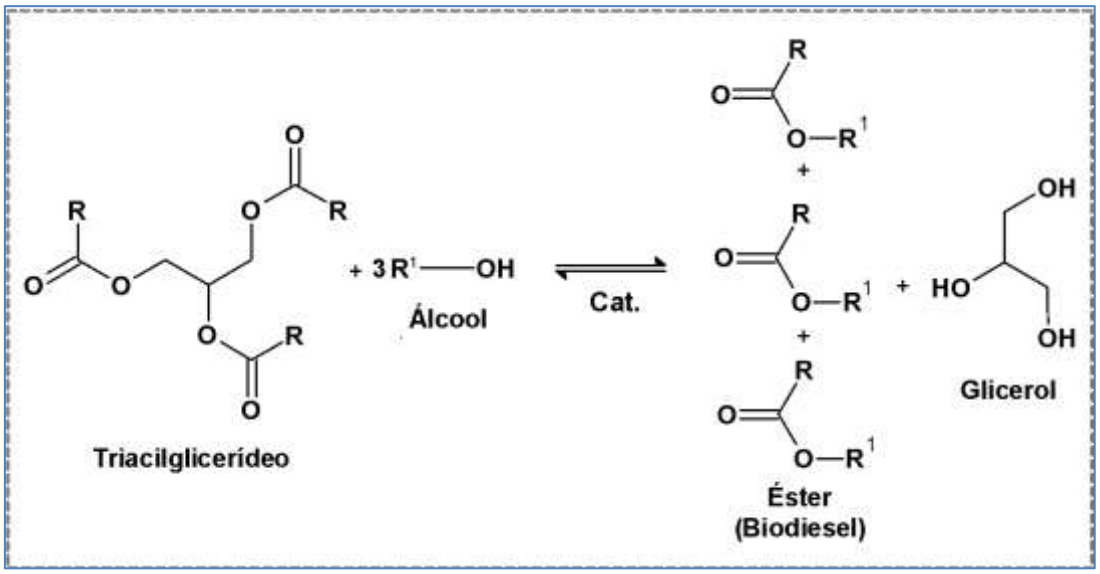
Dentre os biocombustíveis líquidos, o biodiesel tem se consolidado como uma alternativa de destaque, por ser biodegradável, não tóxico e proveniente de fontes renováveis, além de apresentar baixa emissão de poluentes. Sua síntese é baseada principalmente nas reações de esterificação e transesterificação, processos que convertem ácidos graxos livres e triglicerídeos, respectivamente, em ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos, que são os constituintes do biodiesel. As Figuras 1 e 2 ilustram as reações gerais de esterificação e transesterificação.

Figura 1 - Representação da reação geral de esterificação.



Fonte: adaptado de Atadashi *et al.* (2013).

Figura 2 - Representação da reação geral de transesterificação.



Fonte: adaptado de Atadashi *et al.* (2013).

Na esterificação, os ácidos graxos reagem com álcoois, formando ésteres e água como subproduto, enquanto na transesterificação um triglicerídeo reage com três moléculas de álcool, gerando três moléculas de éster e glicerol. Essas reações ocorrem na presença de um catalisador, que reduz a energia de ativação e aumenta a taxa de conversão (Alves *et al.*, 2025; Naseef e Tulaimat, 2025).

2.2. ÓLEO RESIDUAL DE FRITURA

A produção de biodiesel depende fundamentalmente de matérias-primas ricas em lipídios, sendo os óleos vegetais comestíveis, como os de soja, canola e milho, amplamente utilizados devido à sua elevada disponibilidade e infraestrutura produtiva já consolidada. Contudo, o uso intensivo desses insumos no setor alimentício acarreta uma competição direta entre a demanda energética e a demanda alimentar, elevando custos e limitando a viabilidade econômica dessa rota de produção em larga escala. Diante desse cenário, torna-se imprescindível a busca por fontes lipídicas alternativas, renováveis e de baixo custo, que não comprometam a segurança alimentar global (Naseef e Tulaimat, 2025; Shanthini *et al.*, 2025).

Entre as opções emergentes, os óleos residuais de cozinha (ORC) têm se destacado como uma matéria-prima estratégica para a síntese de biodiesel. Esses resíduos, provenientes do uso doméstico, comercial e industrial, são compostos majoritariamente por triglicerídeos formados por ácidos graxos e glicerol. Durante o processo de fritura repetida, os óleos sofrem reações de oxidação, hidrólise, polimerização e degradação térmica, resultando em alteração de suas propriedades físico-químicas, aumento da acidez e perda de estabilidade, o que os torna impróprios para consumo humano. Assim, os ORC passam de insumos alimentares a passivos ambientais significativos, cuja descarte inadequado, geralmente em redes de esgoto ou corpos d'água, causa obstruções, contaminação de lençóis freáticos e redução da oxigenação, comprometendo

ecossistemas aquáticos e a qualidade ambiental urbana (Alves *et al.*, 2025; Brunatti *et al.*, 2025; Rezende *et al.*, 2025).

Nesse contexto, a utilização de óleos residuais de fritura como insumo para a produção de biodiesel apresenta uma dupla vantagem: além de mitigar os impactos ambientais associados ao descarte irregular, promove a valorização de resíduos urbanos e contribui para a transição energética sustentável (Monika *et al.*, 2023). Essa estratégia representa uma abordagem alinhada aos princípios da economia circular e da química verde, ao transformar um rejeito de difícil gestão em uma fonte renovável de energia limpa, reduzindo a dependência de recursos alimentares e fortalecendo políticas de descarbonização e sustentabilidade energética.

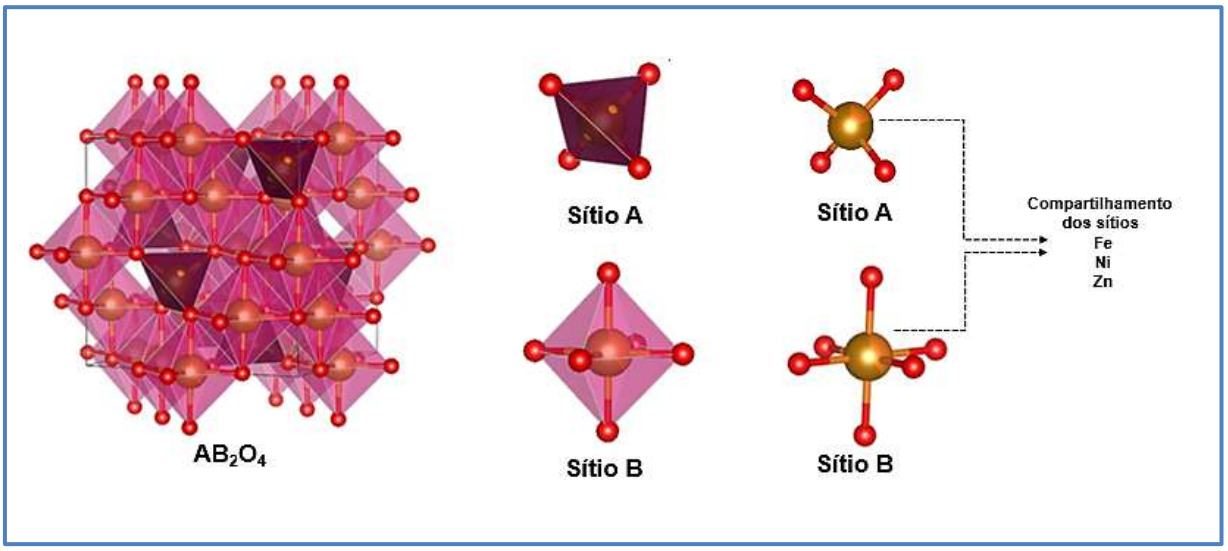
2.3. CATALISADORES FERRIMAGNÉTICOS

A catálise é um elemento central da química moderna, permitindo a conversão eficiente de reagentes em produtos por meio da redução da energia de ativação das reações, com aumento da seletividade e da eficiência dos processos. Os catalisadores são classificados em homogêneos ou heterogêneos conforme a fase em que atuam durante a reação (Monika *et al.*, 2023; Zheng e Cho, 2025). Catalisadores homogêneos apresentam elevada atividade catalítica, porém sua aplicação industrial é limitada pela complexidade dos processos de separação. Em contrapartida, os catalisadores heterogêneos operam em fase distinta dos reagentes, geralmente sólida, oferecendo vantagens como fácil recuperação, possibilidade de reutilização e menor geração de efluentes, o que os torna mais atrativos para processos industriais sustentáveis (Sarangi *et al.*, 2024).

Os avanços recentes na área da catálise impulsionaram o desenvolvimento de biocatalisadores e nanocatalisadores. Embora os biocatalisadores, como lipases microbianas, apresentem alta eficiência e especificidade, seu elevado custo e baixa estabilidade operacional ainda restringem aplicações em larga escala (Petronikolou e Nair, 2015; Matte Borges Machado *et al.*, 2025). Nesse contexto, os nanocatalisadores destacam-se por sua elevada área superficial, abundância de sítios ativos e estabilidade térmica e química, favorecendo reações mais eficientes (Islam *et al.*, 2022). Entre esses materiais, os óxidos ferrimagnéticos apresentam especial interesse por aliarem atividade catalítica e propriedades magnéticas, permitindo recuperação e reuso por campo magnético externo (Srikumar *et al.*, 2025; Zhang *et al.*, 2025).

Esses materiais pertencem a uma ampla classe de óxidos cerâmicos formados pela combinação de ferro com metais divalentes (Cu, Sr, Ba, Co, Mn, Ni, Zn), resultando em estruturas cristalinas variadas, como as ferritas do tipo espinélio (MFe_2O_4), hexagonais ($MFe_{12}O_{19}$), granadas ($M_3Fe_5O_{12}$) e ortoferritas ($MFeO_3$), sendo esta última frequentemente associada a metais trivalentes e íons de terras raras (Shaik e Kumari, 2025; Zhao *et al.*, 2025). Entre essas estruturas, as ferritas do tipo espinélio têm despertado especial interesse científico devido à sua estabilidade térmica, alta densidade de defeitos estruturais, forte magnetismo e excelente desempenho catalítico. Sua fórmula geral, AB_2O_4, representa uma rede cristalina em que cátions divalentes (A^{2+}) ocupam sítios tetraédricos e cátions trivalentes (B^{3+}) ocupam sítios octaédricos, ambos coordenados a oxigênios (Figura 3).

Figura 3 - Estrutura cristalina do tipo espinélio (AB_2O_4) de ferritas.



Representação esquemática da estrutura espinélio (AB_2O_4), evidenciando a ocupação dos cátions metálicos nos sítios tetraédricos (A) e octaédricos (B), que se organizam em uma rede tridimensional característica das ferritas (da Silva *et al.*, 2023).

A presença de defeitos de rede, grupos hidroxila e íons oxigênio superficiais é apontada como responsável pelo aumento da reatividade e da densidade de sítios catalíticos ativos (Mapossa, Antonio B *et al.*, 2020). Assim, as ferritas espinélio, particularmente as de níquel-zinco (Ni–$ZnFe_2O_4$), têm sido amplamente exploradas como catalisadores heterogêneos em processos de transesterificação e esterificação simultânea para a produção de biodiesel, combinando alta atividade catalítica, estabilidade estrutural e recuperação magnética eficiente. Essas propriedades, aliadas à possibilidade de sua obtenção a partir de resíduos laboratoriais e industriais, reforçam seu papel estratégico na construção de rotas catalíticas sustentáveis alinhadas aos princípios da economia circular e da descarbonização energética (Mapossa, Antonio B *et al.*, 2020; Reddy *et al.*, 2024).

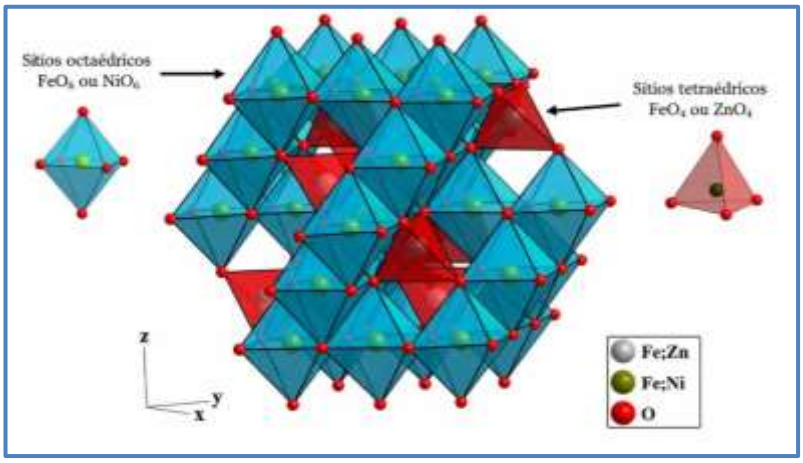
2.4. REAPROVEITAMENTO DE FERRITAS $Ni_{0,5}ZN_{0,5}Fe_2O_4$

O crescimento acelerado da população mundial nas últimas décadas tem impulsionado a demanda energética e industrial, resultando no aumento expressivo da geração de resíduos sólidos. No Brasil, estima-se a produção anual superior a 80 milhões de toneladas desses resíduos, dos quais menos de 15% são efetivamente reciclados, evidenciando uma gestão ainda incipiente de materiais descartados. Entre os diversos setores responsáveis por esse cenário, destacam-se os laboratórios de pesquisa vinculados às instituições de ensino superior, que frequentemente geram resíduos compostos por materiais de elevado valor agregado e potencial tecnológico. Entretanto, tais resíduos, em especial os oriundos da síntese de materiais avançados, são, na maioria das vezes, armazenados sem tratamento adequado, o que representa um desperdício de recursos e uma oportunidade perdida de reaproveitamento (Abrema, 2024; de Sena Moura *et al.*, 2025).

Diante da crescente preocupação global com a sustentabilidade e a crise energética, a comunidade científica tem buscado integrar princípios da economia circular e da química verde no desenvolvimento de novos materiais. Essa abordagem propõe a substituição de matérias-primas virgens por insumos secundários, promovendo o reuso de rejeitos industriais e laboratoriais em rotas de síntese inovadoras. Nesse contexto, as ferritas de níquel-zinco ($Ni_{0,5}ZN_{0,5}Fe_2O_4$), pertencentes à classe dos materiais cerâmicos magnéticos com estrutura espinélio, têm se destacado por sua estabilidade térmica, versatilidade estrutural e propriedades magnéticas ajustáveis (da Silva *et al.*, 2020).

As propriedades físico-químicas dessas ferritas são fortemente influenciadas pela estequiometria e pelas condições de processamento, que controlam a distribuição catiônica nos sítios tetraédricos e octaédricos da estrutura cristalina. De modo geral, os íons Zn^{2+} e Fe^{3+} ocupam preferencialmente os sítios tetraédricos, enquanto os íons Ni^{2+} e Fe^{3+} tendem a ocupar os sítios octaédricos (Figura 4).

Figura 4 - Estrutura cristalina da ferrita Ni–Zn do tipo espinélio.



Representação esquemática da estrutura espinélio inversa da ferrita $NI_{0,5}ZN_{0,5}Fe_2O_4$, na qual os sítios octaédricos (indicados em azul) são ocupados por íons Fe ou Ni, enquanto os sítios tetraédricos (indicados em vermelho) são ocupados por íons Fe ou Zn (Job *et al.*, 2014).

A variação composicional entre $NiFe_2O_4$ (x = 0) e $ZnFe_2O_4$ (x = 1) promove redistribuições iônicas que afetam diretamente as interações supertroca entre os sítios e, consequentemente, as propriedades magnéticas do material (Rekha e Vizhi, 2023). Estudos relatam que as melhores respostas de magnetização ocorrem para valores intermediários de x, especialmente entre 0,3 e 0,6, faixa em que se observa equilíbrio entre ordem estrutural e interação magnética (Sharma e Singhal, 2013; Mapossa, António B. *et al.*, 2020; Grishchenko *et al.*, 2025; Guo *et al.*, 2025).

Essa relação entre composição química, estrutura cristalina e propriedades funcionais torna as ferritas Ni–Zn materiais altamente versáteis, passíveis de modificação por técnicas como a mecanossíntese, que reduzem o tamanho de cristalito, aumentam a área superficial e geram defeitos estruturais capazes de intensificar sua reatividade (Pickhardt *et al.*, 2020). Tais características são fundamentais para aplicações catalíticas, como demonstram estudos (Dantas *et al.*, 2020) recentes que exploram o reuso de

nanopartículas ferrimagnéticas em processos de síntese de biodiesel, nas quais o caráter magnético das ferritas facilita sua recuperação e reuso após a reação.

Portanto, a reutilização de materiais laboratoriais como as ferritas Ni–Zn não apenas contribui para a redução de impactos ambientais e para a descarbonização do setor de materiais, mas também consolida uma rota promissora para a produção de catalisadores sustentáveis, alinhando inovação tecnológica e responsabilidade ambiental. Essa perspectiva reforça a importância da pesquisa voltada à valorização de resíduos de alto valor agregado, integrando desempenho funcional e sustentabilidade em um mesmo sistema material.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. MATERIAIS

Ferritas Ni-Zn reaproveitadas, com formulação química de $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$, fornecido pelo Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos (LabSMaC), da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

Álcool etílico (CH_3CH_2OH) com pureza de 99,5%, da Dinâmica Química – Brasil.

Óleo de fritura residual coletado em lanchonetes comerciais em Campina Grande - PB, Brasil. Filtrado em com papel filtro (C15.000 ± 0,15 cm), apresentando uma composição de ácidos graxos livres de 89,9%, incluindo ácido palmítico (C16:0) a 7,09%, ácido oleico (C18:1) a 0,0%, ácido eicosenóico (C20:1) a 4,16% e ácido behênico (C22:1) a 46,5%.

3.2. MÉTODOS

PREPARAÇÃO DO CATALISADOR

Foram reaproveitados aproximadamente 1 kg de ferritas $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ provenientes de pesquisas realizadas entre 2013 e 2020, devidamente armazenadas e identificadas no LabSMaC como F1, F2, F3, F4, F5, F6 e F7. As amostras foram coletadas, pesadas, etiquetadas e peneiradas em malha ABNT/ASTM 200 (75 µm) para padronização granulométrica. Em seguida, cada material foi avaliado individualmente quanto à preservação das fases cristalinas por difração de raios X. Após essa etapa, 10 g de cada amostra foram homogeneizados em almofariz e pistilo, originando a amostra composta denominada FM (Ferrita Mistura). A Tabela 1 apresenta as amostras de ferritas $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ utilizadas, indicando autoria, ano, tipo de publicação, objetivo do estudo, código atribuído e massa coletada.

Tabela 1 - Trabalhos acadêmicos do LabSMaC (2013–2020) que utilizaram ferritas $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$.

Autoria	Objetivo	Código	Massa
(Vieira, 2013) Tese de doutorado	Sintetizar ferrita $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ por reação de combustão visando sua aplicação como material magnético mole.	F1	32,8 g
(Dantas, 2016) Tese de doutorado	Sintetizar catalisadores heterogêneos de $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ por reação de combustão, em bateladas de 10, 100 e 200 g, e avaliar seu desempenho e reuso em reações de transesterificação/esterificação para a produção de biodiesel.	F2	171,5 g
(Mapossa, 2016) Dissertação de mestrado	Avaliar o desempenho catalítico de ferritas $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ (x = 0,0 a 1,0) na esterificação metílica do óleo de soja para produção de biodiesel.	F3	21,5 g
(Leal *et al.*, 2020) Artigo científico	Avaliar a influência da sinterização e da dopagem com Cu na ferrita $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ sintetizada por reação de combustão, visando à obtenção de materiais absorvedores de radiação eletromagnética operantes na faixa de 8,2 a 12,4 GHz.	F4	41,3 g
(Silva, 2018) Dissertação de mestrado	Catalisador $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ foi sintetizado por reação de combustão em escala piloto e avaliado quanto ao desempenho na produção de biodiesel a partir de óleo de fritura via transesterificação/esterificação simultânea, sob diferentes condições reacionais.	F5	727,4 g
(Barros, 2014) Iniciação científica	Sintetizar ferrita $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ por reação de combustão.	F6	16,4 g
(Moura, 2015) Iniciação científica	Sintetizar ferrita $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ por reação de combustão.	F7	58,0 g

TESTES CATALÍTICOS

O desempenho catalítico das amostras foi avaliado na síntese de biodiesel utilizando óleo residual de fritura por reações de transesterificação e esterificação simultânea via rota etílica. Os ensaios catalíticos foram conduzidos em reator Parr 4848, pressurizado de aço inoxidável, com capacidade de 100 mL, agitador mecânico, controle de tempo e temperatura e indicador de pressão. As condições reacionais foram: 30 g de óleo residual de fritura, proporção álcool:óleo (15:1), temperatura de 180°C, quantidade de catalisador 5% (em relação a massa de óleo), e um tempo de reação de 120 minutos sob 500 rpm de agitação. Em seguida, os produtos foram centrifugados durante 30 minutos para separação das fases, posteriormente, o biodiesel foi purificado e neutralizado com água destilada aquecida em torno de 70°C e secos em estufa a 110°C/60 minutos com agitação manual a cada 5 minutos.

3.3. CARACTERIZAÇÕES

DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

A determinação das fases presentes, cristalinidade e tamanho de cristalito foram obtidos por análise de DRX. O ensaio foi realizado na forma de pó utilizando um difratômetro de raios X BRUKER (modelo D2 PHASER com radiação Kα de Cobre) com varredura de 10° a 70° e passo angular de 0,016°, que opera com tensão de 30,0 Kv e 10,0 mA de corrente e portando um detector 55D160. As fases cristalográficas das amostras foram identificadas comparando com os padrões das fichas cristalográficas de difração de raios X do banco de dados do Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS)

do International Center for Diffraction Data (ICDD). A cristalinidade foi determinada pela razão entre a área integrada do pico da fase cristalina e a área referente da parte amorfa, utilizando o programa DIFFRAC.EVA.

ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Os espectros FTIR foram obtidos usando um espectrômetro modelo Vertex 70 da marca BRUKER, entre a faixa de 4000 a 200 cm-1, com resolução de 4 cm-1 e 64 scans de varredura. Os espectros foram registrados em unidades de transmitância na faixa do número de onda. A técnica foi utilizada para analisar as regiões de bandas características dos grupos funcionais componentes dos materiais em estudo.

MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA COM ESPECTROSCOPIA DE DISPERSÃO DE ENERGIA (MEV-EDS)

Os aspectos morfológicos e a composição elementar das amostras foram realizados por MEV-EDS. Para a análise ocorrer, as partículas das amostras foram depositadas em fita dupla-face de carbono sobre o porta-amostra de alumínio e recoberto com fina película de ouro, que atuou como meio condutor. Em seguida, a análise foi realizada em microscópio eletrônico de varredura da marca Tescan, modelo Vega3.

ANÁLISE TEXTURAL POR ADSORÇÃO-DESSORÇÃO DE GÁS NITROGÊNIO (N_2) (BET)

A análise textural das amostras foram realizadas em analisador de área superficial e tamanho de poro da Quantachrome modelo AutosorbIQ. Com a análise foi possível obter as isotermas de adsorção-dessorção de N2 das amostras, a área superficial específica, o volume dos poros (o total e o de microporo), o diâmetro de poros e sua distribuição. Para a realização das análises as amostras foram submetidas a tratamento térmico e, posteriormente, sob vácuo no equipamento. Essa técnica também foi usada para determinar o tamanho médio de partículas (diâmetro esférico equivalente) pela Equação 1.

$$D_{BET} = \frac{6}{\rho \cdot S_{BET}} \qquad (1)$$

Onde D_{BET} é o diâmetro médio equivalente (nm); S_{BET} é a área superficial determinada pelo método BET (m^2/g); ρ é a densidade teórica (g/cm^3) e 6 equivale a um fator calculado experimentalmente e adotado para partículas com formas esféricas sem rugosidade. O diâmetro médio superficial é de extrema importância para caracterizar catalisadores sólidos. A densidade teórica que foi utilizada, foi obtida com a ficha cristalográfica JCPDS 08 0278 e JCPDS 40-1139 do pacote de dados do programa Shimadzu.

CROMATOGRAFIA GASOSA (CG)

Os percentuais de conversão em ésteres etílicos dos produtos resultantes das reações de transesterificação e esterificação simultânea do óleo residual de fritura foram

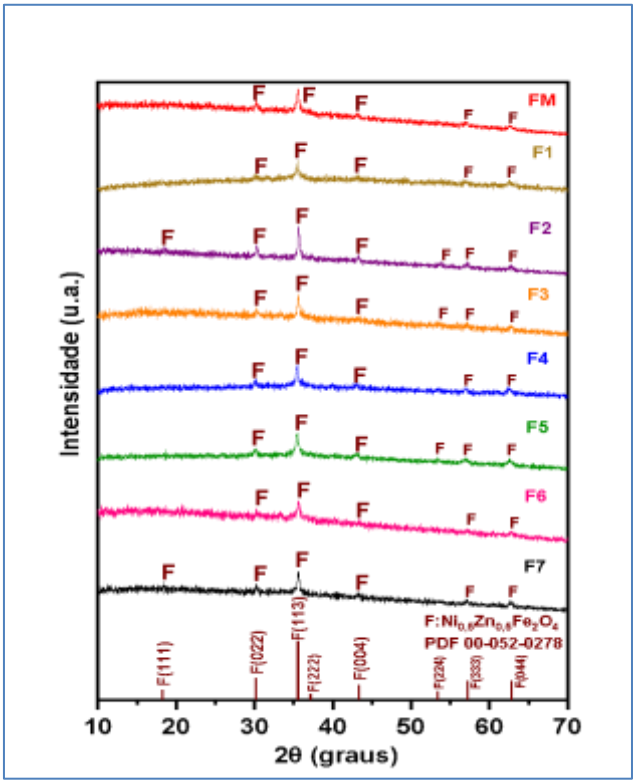
determinados por cromatografia gasosa (CG) usando um cromatógrafo a gás do tipo VARIAN 450c com detector de ionização de chama em uma coluna capilar curta de fase estacionária Varian Ultimetal "Select Biodiesel Glycerides + RG" (com /79 as seguintes dimensões: 15mmx0,32mmx 0,45µm). A temperatura inicial de injeção e a temperatura do forno foram respectivamente de 100°C e 180°C. O detector foi operado em temperatura de 380°C.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

A Figura 5 ilustra o difratograma de raios X (DRX) das sete amostras residuais de ferrita $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ (F1–F7), originalmente produzidas em estudos distintos entre 2013 e 2020, bem como da amostra FM, obtida pela mistura homogênea de todas elas.

Figura 5 - Difratogramas de raios X das amostras individuais de ferrita $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ (F1–F7) e da amostra final resultante da mistura (FM).



De acordo com o difratograma acima, todos os perfis exibem conjuntos de picos característicos atribuídos à fase espinélio cúbica do tipo Ni–Zn, cuja estrutura cristalina corresponde ao padrão de referência PDF 00-052-0278, conforme indicado na figura. O difratograma comprova que as amostras residuais de ferrita $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ mantiveram a integridade estrutural ao longo dos anos, possuindo compatibilidade entre si, permitindo seu reaproveitamento como matéria-prima para síntese de catalisadores. Em seus estudos Baayyad *et al.* (2024), evidenciam a presença de reflexões típicas de ferritas

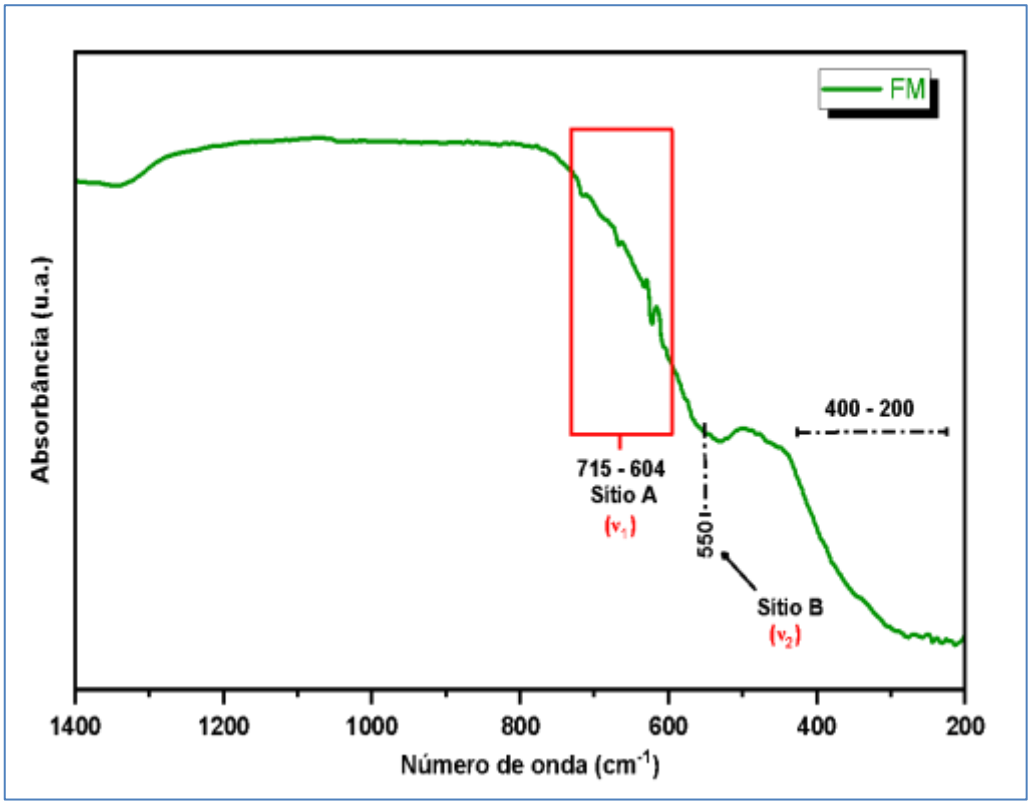
espinélio com distribuição mista de Ni^{2+} e Zn^{2+} entre os sítios tetraédricos (A) e octaédricos (B), corroborando com o difratograma acima.

A presença exclusiva da fase espinélio cúbica em todas as amostras demonstra a estabilidade química e estrutural do material, reforçando sua adequação como fase ativa magnética para sistemas catalíticos recicláveis, especialmente em processos de transesterificação/esterificação voltados à produção de biodiesel.

4.2. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A Figura 6 ilustra um gráfico de FTIR, onde é possível observar o resultado da análise da amostra FM (ferrita mistura) e identificar os grupos funcionais presentes na amostra.

Figura 6 - Espectros FTIR da mistura FM (ferrita mistura).



O espectro de FTIR da ferrita $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ (FM), registrado na faixa de 1400 a 200 cm^{-1}, evidencia bandas características da estrutura espinélio, confirmando a formação adequada do material e seu potencial catalítico. Observa-se duas bandas de absorção intensas e largas, correspondentes as vibrações dos sítios octaédricos e tetraédricos das ferritas. Na região de aproximadamente 700–604 cm^{-1}, associada às vibrações de estiramento metal–oxigênio nos sítios tetraédricos (sítio A, ν_1) da rede cristalina. As múltiplas contribuições nessa região indicam a presença de ligações Fe–O, Ni–O e Zn–O, coerentes com a ocupação catiônica típica de ferritas $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$. Nas regiões abaixo de 550 cm^{-1}, identifica-se uma segunda banda atribuída às vibrações de

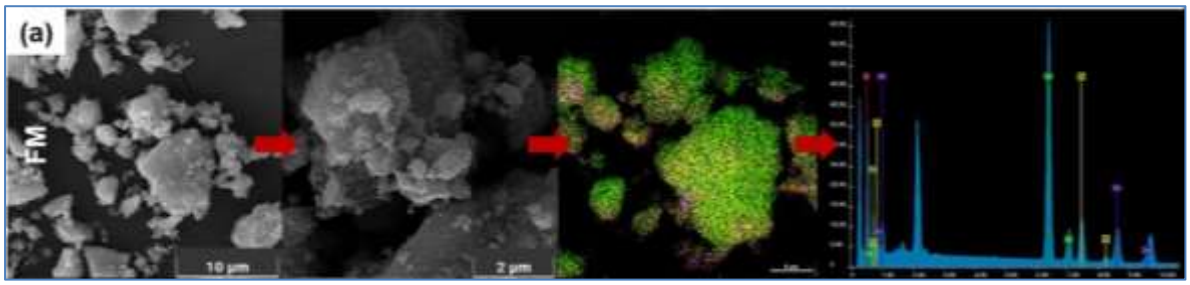
estiramento metal–oxigênio nos sítios octaédricos (sítio B, ν_2). Essa banda é geralmente associada às interações envolvendo principalmente íons Fe^{3+} em coordenação octaédrica, com possível contribuição de Ni^{2+}, refletindo a distribuição catiônica esperada para ferritas do tipo espinélio inverso ou parcialmente inverso.

De acordo com a literatura, as ligações Fe–O no sítio A apresentam menor comprimento em comparação ao sítio B, indicando interações metal–oxigênio mais intensas nos ambientes tetraédricos (Henderson *et al.*, 2007). Essa diferença estrutural reflete-se diretamente nas frequências vibracionais observadas no espectro de FTIR. Estudos prévios com ferritas Ni-Zn de diferentes composições, relatam bandas em torno de 580–570 cm^{-1} atribuídas aos sítios tetraédricos e próximas a 430–380 cm^{-1} relacionadas aos sítios octaédricos, corroborando os resultados obtidos neste trabalho (Qasim *et al.*, 2015; Martinson *et al.*, 2022). De modo geral, o espectro FTIR confirma a preservação da estrutura cristalina da ferrita $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ e a presença de sítios ativos metal–oxigênio bem definidos, os quais são fundamentais para processos catalíticos heterogêneos, especialmente aqueles dependentes de propriedades ácido-base e redox superficiais.

4.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA COM ESPECTROSCOPIA DE DISPERSÃO DE ENERGIA (MEV-EDS)

A Figura 7 reúne as análises de MEV-EDS da amostra FM, composta pela mistura de ferritas $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ provenientes de diferentes pesquisas (F1–F7), evidenciando sua morfologia, bem como, sua composição elementar.

Figura 7 - Imagem de MEV com mapeamento por EDS, onde (a) corresponde a ferrita mistura (FM).



As micrografias revelam partículas com morfologia irregular, agregadas e com faixa granulométrica ampla, típica de ferritas obtidas por rota cerâmica ou por sínteses distintas, consistentes com o fato de serem amostras provenientes de diferentes trabalhos ao longo dos anos (F1-F7). Além disso, o mapeamento demonstrou uma dispersão homogênea entre os elementos (Fe, Ni, Zn, O) na superfície analisada. Todos esses dados, apresentaram consistência com achados na literatura, corroborando com os mesmos (Baayyad *et al.*, 2024).

A composição elementar foi determinada por EDS (Tabela 2), técnica que permite identificar os elementos presentes e confirmar a estequiometria das amostras.

Tabela 2 - Composição química da amostra de FM.

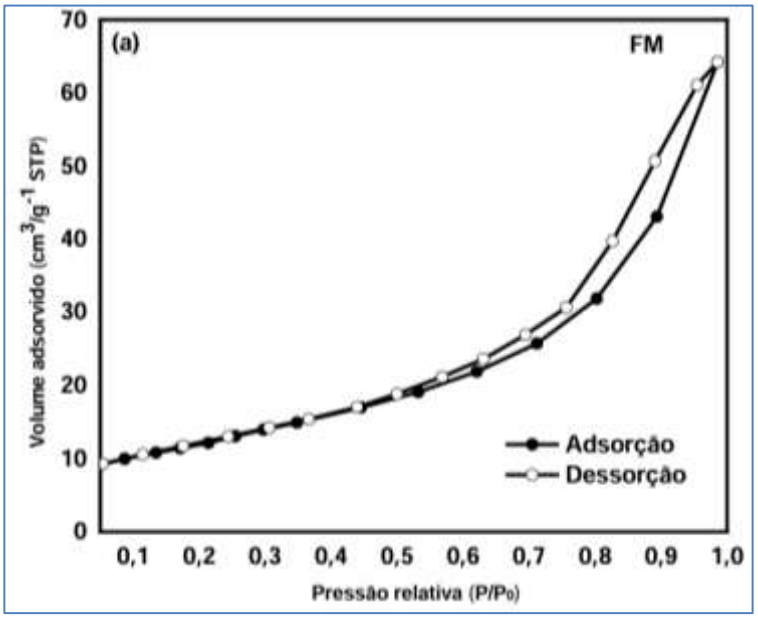
	Elementos (% em peso)			
Amostras	**Fe**	**Ni**	**Zn**	**O**
FM	42,3	11,8	11,9	34,0

Os resultados da tabela acima, indicam que a amostra não possui contaminantes, corroborando ainda mais com os resultados de FTIR analisados anteriormente, bem como, suas proporções estão compatíveis com as composições esperadas para ferritas espinélio $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$. Isso demonstra que o reaproveitamento das amostras não comprometeu a integridade morfológica típica do material, assim como a ausência de impurezas credita a FM como material útil como fase ativa na aplicação de biodiesel.

4.4. ANÁLISE TEXTURAL POR ADSORÇÃO-DESSORÇÃO DE GÁS NITROGÊNIO (N_2) (BET)

A Figura 8 exibe a isoterma de adsorção–dessorção de N_2 da amostra FM, composta pela mistura de ferritas $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ reaproveitadas. O comportamento do gráfico e os parâmetros texturais obtidos permitem avaliar área superficial, distribuição e tamanho de poros.

Figura 8 - Isotermas de adsorção/dessorção de N_2, onde (a) corresponde a amostra de ferrita mistura (FM) reaproveitadas.



A isoterma acima, destaca que a amostra de FM se aproxima de um perfil do tipo III ou IV com histerese estreita, como classificado na IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry, bem como, ilustrado nas imagens de MEV. Tais características, conecta-se a materiais mesoporosos, com presença de agregados de partículas, indicando irregularidade de poros, podendo ser comprovado pelos resultados descritos na Tabela 3 abaixo.

Tabela 3 - Valores de área superficial (SBET), volume de poro (VP), diâmetro de poro (DP) e tamanho de partícula (DBET) da mistura FM.

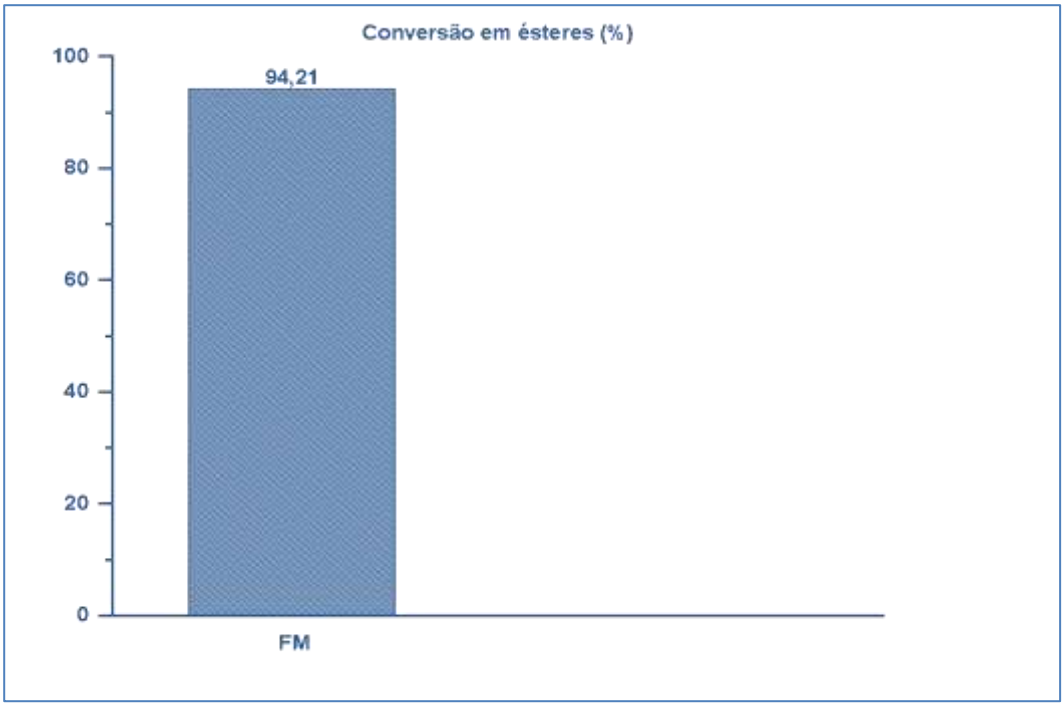
Amostras	S_{BET} (m^2/g)	R_p (Å)	V_p (cm^3/g)	D_{BET} (nm)
FM	43,4	18,9	0,099	26

Conforme os dados descritos acima, o valor 43,4 m^2/g de área superficial específica, revela alto grau de desagregação, além de boa dispersão de partícula. Tais características são desejáveis para aplicações catalíticas. Já o raio médio de poro de 18,9 Å, direciona a amostra como material mesoporoso, o que denota melhor acessibilidade de sítios ativos, que facilitam a difusão de moléculas, como os triglicerídeos e etanol. O volume total dos poros (0,099 cm^3/g), revela uma estrutura parcialmente compactada, coerente com ferritas desenvolvidas por sínteses convencionais. Os valores referentes ao diâmetro médio dos poros (26 nm) reafirmam a possibilidade de aplicação catalítica do material, indicando a formação de poros amplos, que se encontram na faixa de mesoporosos. Esses dados, corroboram com outros trabalhos na literatura, como.

4.5. TESTES CATALÍTICOS

A Figura 9 ilustra o percentual de conversão de ésteres obtido a partir do óleo residual de fritura por meio das reações simultâneas de TES, na presença de um catalisador de ferritas reaproveitadas e misturadas (FM).

Figura 9 - Gráfico do valor de conversão em éster do biodiesel via rota etílica, utilizando como agente catalítico FM.



A mistura FM apresentou desempenho superior, alcançando conversão de 94,21% em ésteres etílicos, resultado diretamente associado à sua distribuição granulométrica

mais homogênea e ao reduzido tamanho de partícula, que conferiram área superficial específica de 43,4 $m^2 \cdot g^{-1}$. Essa característica favoreceu a adsorção dos reagentes, ao disponibilizar maior número de sítios ativos e, consequentemente, aumentar a frequência de colisões efetivas entre moléculas reagentes e a superfície catalítica. A elevada atividade da ferrita $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ observada neste estudo está na direção de resultados reportados na literatura (Dantas *et al.*, 2020; Farias *et al.*, 2020; Mapossa, Antonio B *et al.*, 2020), indicando que o prolongado tempo de armazenamento das amostras não comprometeu seu desempenho.

5. CONCLUSÕES

As ferritas $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ reaproveitadas apresentaram elevada estabilidade estrutural e funcional, preservando a fase espinélio, a composição química esperada e propriedades texturais compatíveis com aplicações catalíticas. As análises físico-químicas confirmaram a integridade do material após longo período de armazenamento, enquanto os ensaios catalíticos demonstraram desempenho satisfatório na síntese de biodiesel pela rota etílica. Esses resultados evidenciam a viabilidade técnica e ambiental do reaproveitamento de ferritas Ni-Zn como catalisadores heterogêneos, contribuindo para a valorização de resíduos laboratoriais e para o desenvolvimento de processos mais sustentáveis na produção de biocombustíveis.

REFERÊNCIAS

[1] ABREMA. **Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil 2024**. Associação Brasileira de Resíduos e Meio Ambiente. São Paulo - SP, p.84. 2024

[2] ALVES, C. T.; HOCEVAR, L. S.; GUARIEIRO, L. L. N. Biodiesel Technologies: Recent Advances, New Perspectives, and Applications. **Biodiesel Plants-Fueling the Sustainable Outlooks: Fueling the Sustainable Outlooks**, p. 71, 2025.

[3] ATADASHI, I. M.; AROUA, M. K.; AZIZ, A. R. A.; SULAIMAN, N. M. N. The effects of catalysts in biodiesel production: A review. **Journal of industrial and engineering chemistry,** v. 19, n. 1, p. 14-26, 2013.

[4] BAAYYAD, S.; SEMLALI, F.-Z.; HLIL, E. K.; MAHFOUD, T.; EL MOUSSAOUI, H.; EL ACHABY, M. Developing $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ ferrite with controlled particle size and morphology through optimized processing conditions of low energy solid state reaction. **RSC advances,** v. 14, n. 49, p. 36264-36272, 2024.

[5] BAZYAR, P.; SHEIDAEE, E. Advanced Biofuel Generations: Optimizing Sustainable Agriculture and Renewable Energy Transition. In: (Ed.). **Advances in AI for Simulation and Optimization of Energy Systems**: CRC Press p. 128-145.

[6] BRUNATTI, A. C. S.; DE SOUZA, M. H.; LOPES, S. W.; DA SILVA, G.; MANSANO, G. D. P.; DE ROSSI, P. H. S. APROVEITAMENTO DE ÓLEO DE FRITURA USADO PARA SÍNTESE DE BIODIESEL: UMA REVISÃO. **Revista Políticas Públicas & Cidades,** v. 14, n. 7, p. e2368-e2368, 2025.

[7] BURMANA, A. D.; MANURUNG, R.; NUGRAHA, A.; MUNAWAR, A.; TAMBUN, R. Carbon footprint of biodiesel production using waste cooking oil: Performance and analysis through amberlite HPR 9000 SO_4 as catalyst. **Results in Engineering**, p. 106366, 2025.

[8] DA SILVA, A.; FARIAS, A.; PONTES, J. **Synthesis of the ZnO-$Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$-Fe_2O_3 magnetic catalyst in pilot-scale by combustion reaction and its application on the biodiesel production process from oil residual. Arab J Chem 13: 7665–7679** 2020.

[9] DA SILVA, A. L.; DIONÍZIO, J. K.; SALES, H. B.; MACÁRIO, S. N.; DE ANDRADE, G. G.; DE MELO COSTA, A. C. F. MoO_3 and Ni-Zn ferrites catalyst and their applications: a scientific and technological vision. **Revista de Gestão e Secretariado,** v. 14, n. 7, p. 11917-11942, 2023.

[10] DANTAS, J. **Avaliação do Desempenho e Reuso do Catalisador Nanomagnético $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ na Produção de Biodiesel**. 2016. 191. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, Campina Grande - Paraíba

[11] DANTAS, J.; LEAL, E.; CORNEJO, D.; KIMINAMI, R.; COSTA, A. J. A. J. O. C. Biodiesel production evaluating the use and reuse of magnetic nanocatalysts $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ synthesized in pilot-scale. v. 13, n. 1, p. 3026-3042, 2020.

[12] DE SENA MOURA, M. D. C.; DA SILVA FERKO, G. P.; FELIPE FALCÃO SOBRAL, M.; DA SILVA FILHO, P. A. Workers' perception of solid waste management in higher education institutions in the Amazon region of Brazil. **Waste Management Bulletin,** v. 3, n. 1, p. 153-162, 2025.

[13] FARIAS, A. F.; DE ARAUJO, D. T.; DA SILVA, A. L.; LEAL, E.; PACHECO, J. G.; SILVA, M. R.; KIMINAMI, R. H.; COSTA, A. C. D. M. J. A. J. O. C. Evaluation of the catalytic effect of ZnO as a secondary phase in the $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ system and of the stirring mechanism on biodiesel production reaction. v. 13, n. 6, p. 5788-5799, 2020.

[14] Liquid Biofuels Market Size, Share & Industry Analysis, By Type (Ethanol and Biodiesel), By Feedstock (Sugar Crops, Starch Crops, Vegetable Oils, Animal Fats, and Others), By Process (Fermentation, Transesterification, and Others), By Application (Transportation, Power Generation, and Heat), and Regional Forecast, 2025–2032. 2025. Disponível em: < https://www.fortunebusinessinsights.com/liquid-biofuels-market-103294 >.

[15] GRISHCHENKO, L. M.; FESYCH, I. V.; ZHYTNYK, D. O.; NOSKOV, Y. V.; MOISEIENKO, V. A.; KURYLIUK, V. V.; BARSUKOV, O. O.; KLEPKO, V. V.; MATUSHKO, I. P. Composite materials based on $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ ferrite: preparation and microwave properties. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, p. 1-14, 2025.

[16] GUO, L.; JING, X.; HUANG, H.; ZHOU, D.; NIE, J.; YUAN, C.; XIONG, X.; YAN, J.; ZHAO, T.; GONG, H. Magnetic Properties Enhancement of $FeNi_{45}$ Soft Magnetic Composites Based on $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ Ferrite-Phosphate Insulation Layer. **ACS Applied Electronic Materials**, 2025.

[17] HENDERSON, C. M. B.; CHARNOCK, J. M.; PLANT, D. A. Cation occupancies in Mg, Co, Ni, Zn, Al ferrite spinels: a multi-element EXAFSstudy. **Journal of Physics: Condensed Matter,** v. 19, n. 7, p. 076214, 2007.

[18] IPCC. **MUDANÇA DO CLIMA 2023**. Painel Intergovernamental sobre Mudança do Clima. Brasília, DF, p.182. 2023

[19] ISLAM, S.; BASUMATARY, B.; ROKHUM, S. L.; MOCHAHARI, P. K.; BASUMATARY, S. Advancement in utilization of nanomaterials as efficient and recyclable solid catalyst for biodiesel synthesis. **Cleaner Chemical Engineering,** v. 3, p. 100043, 2022.

[20] JOB, A.; DE SIQUEIRA, A. F.; SILVA DANNA, C.; BELLUCCI, F.; CAMARGO CABRERA, F.; KERCHE SILVA, L. E. Utilization of Composites and Nanocomposites Based on Natural Rubber and Ceramic Nanoparticles as Control Agents for Leishmania braziliensis. In: CLABORN, D. M. (Ed.). **Leishmaniasis - Trends in Epidemiology, Diagnosis and Treatment**. London: IntechOpen, 2014. p.

[21] JUMAH, M. N. B.; EL-SHERBEENY, A. M.; FARHAN, A. M.; ALLAM, A. A.; AL ZOUBI, W.; ABUKHADRA, M. R. Recycling spent black tea as a novel heterogeneous acidic catalyst for efficient biodiesel production from waste cooking oil: Optimization, kinetics, and thermodynamic insights. **Chinese Journal of Analytical Chemistry,** v. 53, n. 11, p. 100594, 2025.

[22] LEAL, E.; BASILIO, S. T.; DANTAS, J.; RICHA, P.; DA COSTA LIMA, R.; KIMINAMI, R. H. G. A.; DE MELO COSTA, A. C. F. Structural, textural, morphological, magnetic and electromagnetic study of Cu-doped NiZn ferrite synthesized by pilot-scale combustion for RAM application. **Arabian Journal of Chemistry,** v. 13, n. 11, p. 8100-8118, 2020.

[23] LIMA, L. J. B.; HAMZAGIC, M. Estratégias para a transição energética: revisão de literatura. **Revista Científica Multidisciplinar Núcleo do Conhecimento, São Paulo**, p. 96-120, 2022.

[24] MAHESH, B. A comprehensive review on current trends in greener and sustainable synthesis of ferrite nanoparticles and their promising applications. **Results in Engineering,** v. 21, p. 101702, 2024.

[25] MAPOSSA, A. B. **Catalisadores Heterogêneos a Base de Ni1-XZnXFe2O4 na Reação de Esterificação Para Produção de Biodiesel**. 2016. 101. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia

de Materiais). Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais Universidade Federal de Campina Grande Campina Grande - Paraíba

[26] MAPOSSA, A. B.; DANTAS, J.; SILVA, M. R.; KIMINAMI, R. H.; COSTA, A. C. F.; DARAMOLA, M. O. J. A. J. O. C. Catalytic performance of NiFe2O4 and Ni0. 3Zn0. 7Fe2O4 magnetic nanoparticles during biodiesel production. v. 13, n. 2, p. 4462-4476, 2020.

[27] MAPOSSA, A. B.; DANTAS, J.; SILVA, M. R.; KIMINAMI, R. H. G. A.; COSTA, A. C. F. M.; DARAMOLA, M. O. Catalytic performance of NiFe2O4 and Ni0.3Zn0.7Fe2O4 magnetic nanoparticles during biodiesel production. **Arabian Journal of Chemistry,** v. 13, n. 2, p. 4462-4476, 2020.

[28] MARTINSON, K. D.; BELIAEVA, A. D.; SAKHNO, D. D.; BELIAEVA, I. D.; BELYAK, V. E.; NIANIKOVA, G. G.; PANTELEEV, I. B.; NARAEV, V. N.; POPKOV, V. I. **Synthesis, Structure, and Antimicrobial Performance of NixZn1−xFe2O4 (x = 0, 0.3, 0.7, 1.0) Magnetic Powders toward E. coli, B. cereus, S. citreus, and C. tropicalis**. Water. 14**:** 454 p. 2022.

[29] MATTE BORGES MACHADO, C.; PORTO DE SOUZA VANDENBERGHE, L.; MURAWSKI DE MELLO, A. F.; PAES DE OLIVEIRA, N.; ZANLORENZI WEBER, M.; NOVAES BARROS, R.; CAMARGO MEDEIROS, M.; SOCCOL, C. R. World Players and Market of Enzymes Applied to Biofuel Production. In: (Ed.). **Enzymes Applied in Biofuels Production: New Technologies and Innovation**: Springer, 2025. p. 341-364.

[30] MENSAH, T. N. O.; OYEWO, A. S.; BREYER, C. The global sustainable bioenergy potential until 2050 in global-national resolution. **Applied Energy,** v. 400, p. 126464, 2025.

[31] MONDAL, N. J.; SONKAR, R.; BORO, B.; GHOSH, M. P.; CHOWDHURY, D. Nanocrystalline Ni-Zn spinel ferrites: size-dependent physical, photocatalytic and antioxidant properties. **Nanoscale Adv,** v. 5, n. 20, p. 5460-5475, 2023.

[32] MONIKA; BANGA, S.; PATHAK, V. V. Biodiesel production from waste cooking oil: A comprehensive review on the application of heterogenous catalysts. **Energy Nexus,** v. 10, p. 100209, 2023.

[33] NASEEF, H. H.; TULAIMAT, R. H. Transesterification and esterification for biodiesel production: A comprehensive review of catalysts and palm oil feedstocks. **Energy Conversion and Management: X,** v. 26, 2025.

[34] NOGUEIRA, L. A. H.; CAPAZ, R. S.; LORA, E. S. Bioenergia no Brasil: onde estamos e quais nossos horizontes. **Revista Brasileira de Energia,** v. 27, n. 3, 2021.

[35] PETRONIKOLOU, N.; NAIR, SATISH K. Biochemical Studies of Mycobacterial Fatty Acid Methyltransferase: A Catalyst for the Enzymatic Production of Biodiesel. **Chemistry & Biology,** v. 22, n. 11, p. 1480-1490, 2015.

[36] PICKHARDT, W.; GRÄTZ, S.; BORCHARDT, L. Direct mechanocatalysis: using milling balls as catalysts. **Chemistry–A European Journal,** v. 26, n. 57, p. 12903-12911, 2020.

[37] PRABU, S.; CHIANG, K.-Y. Magnetically recyclable Co/ZnO@NiFe2O4 nanoparticles as highly active and reusable catalysts for hydrazine monohydrate hydrogen generation. **Catalysis Science & Technology,** v. 11, n. 4, p. 1544-1557, 2021.

[38] QASIM, M.; ASGHAR, K.; SINGH, B. R.; PRATHAPANI, S.; KHAN, W.; NAQVI, A. H.; DAS, D. Magnetically recyclable Ni0. 5Zn0. 5Fe2O4/Zn0. 95Ni0. 05O nano-photocatalyst: Structural, optical, magnetic and photocatalytic properties. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy,** v. 137, p. 1348-1356, 2015.

[39] REDDY, T.; AKEPATI, S. R.; NAGALAKSHMI, V.; RAO, D. J.; MADAKA, R. J. I. C. C. Effect of rare earth (Sm3+) substitution in mixed Ni-Zn-Co ferrites: Structural, magnetic, and DC electrical resistivity studies. v. 165, p. 112480, 2024.

[40] REKHA, K.; VIZHI, R. E. Exploring the structural, magnetic and magnetothermal properties of (CoFe2O4) x/(Ni0. 8Zn0. 2Fe2O4) 1-x nanocomposite ferrites. **Results in Physics,** v. 44, p. 106139, 2023.

[41] REZENDE, G. A.; PEDROZA, M. M.; REZENDE, C. D. S. A.; ARAÚJO, G. M.; JUNIOR, J. C. Z. Perspectivas de conversão de óleo residual em fontes de energia: uma revisão bibliográfica narrativa sobre características, produção, pirólise e bio-óleo. **Revista AIDIS de ingeniería y ciencias ambientales: Investigación, desarrollo y práctica**, p. 1-20, 2025.

[42] SARANGI, P. K.; SINGH, A. K.; GANACHARI, S. V.; PENGADETH, D.; MOHANAKRISHNA, G.; AMINABHAVI, T. M. J. E. R. Biobased heterogeneous renewable catalysts: Production technologies, innovations, biodiesel applications and circular bioeconomy. v. 261, p. 119745, 2024.

[43] SHAIK, B.; KUMARI, A. M. A review on nanoparticles as a catalyst for biodiesel production. **Results in Chemistry**, p. 102426, 2025.

[44] SHANTHINI, V. S.; CHITRA, D.; MOORTHY, G. Biodiesel: A comprehensive review of properties, catalyst types, and feedstock sources. **Results in Chemistry**, p. 102678, 2025.

[45] SHARMA, R.; SINGHAL, S. Structural, magnetic and electrical properties of zinc doped nickel ferrite and their application in photo catalytic degradation of methylene blue. **Physica B: Condensed Matter,** v. 414, p. 83-90, 2013.

[46] SILVA, A. L. D. **Catalisador Ni0,5Zn0,5Fe2O4 e seu desempenho na produção de biodiesel utilizando óleo de fritura**. 2018. 137. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais Universidade Federal de Campina Grande Campina Grande - Paraíba

[47] SINGH, D.; SHARMA, D.; SONI, S. L.; SHARMA, S.; KUMARI, D. Chemical compositions, properties, and standards for different generation biodiesels: A review. **Fuel,** v. 253, p. 60-71, 2019.

[48] SRIKUMAR, K.; TAN, Y. H.; RASHID, U.; TAN, I. S.; KANSEDO, J.; MUBARAK, N. M.; YEK, P. N. Y.; CHAI, P. V.; KARRI, R. R.; SAN CHAN, Y. J. E. A life cycle assessment of biodiesel from waste cooking oil using bifunctional magnetic nanocatalyst. p. 137029, 2025.

[49] VIEIRA, D. A. **Processamento e caracterização de nanoferritas Ni-Zn para desenvolvimento de dispositivos magnéticos moles**. 2013. 89. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais). Pós - Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande -UFCG, Campina Grande - Paraíba.

[50] ZHANG, Q.; WANG, J.; ZHANG, X.; DENG, T.; ZHANG, Y.; MA, P. Metal oxide-based heterogeneous acid catalysts for sustainable biodiesel synthesis: recent advances and key challenges. **RSC advances,** v. 15, n. 38, p. 31683-31705, 2025.

[51] ZHAO, Q.; LIU, Y.; RONG, H.; ZHU, D.; JI, L.; ZHAO, R.; ZHANG, X. J. C. I. Ni-Zn 18H Ferrite Materials with Abundant Structural Defects for Waveband-Tunable Electromagnetic Wave Absorption. 2025.

[52] ZHENG, F.; CHO, H. M. Study on Biodiesel Production: Feedstock Evolution, Catalyst Selection, and Influencing Factors Analysis. **Energies,** v. 18, n. 10, p. 2533, 2025.

Capítulo 6

Caracterização de argilas de nova prospecção para uso como catalisador/suportes catalíticos visando a produção de biodiesel

Herbet Bezerra Sales
Lyslaine da Silva Medeiros
Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa

Resumo: Nos últimos anos, novos depósitos de argilas foram descobertos, e a caracterização desses depósitos é de fundamental importância para determinar o seu uso industrial. Este projeto teve como objetivo estudar as características mineralógicas, químicas e morfológicas de uma bentonita comercial de uma nova área geológica, visando sua aplicação como catalisador ou suporte para catalisadores na produção de biodiesel. A bentonita foi caracterizadas por diversas técnicas físico-químicas, incluindo análise térmica (TGA/DrTGA), difração de raios X (DRX), espectrocopia de infravemelhor por transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de dipersão de energia (MEV-EDS), análise textural por adsorção-dessorção de N2 e medidas de área superficial pelo método de *Brunauer Emmett-Teller* (BET), picnometria de gás hélio (He), distribuição granulométrica e medidas magnéticas (VSM). Os testes catalíticos ocorreram na temperatura de 180°C durante uma hora com razão álcool:óleo de 15:1 e 3% em peso de catalisador em relação ao óleo. O rendimento de conversão em éster foi calculado por cromatografia gasosa (CG). As curvas TGA/DrTGA identificaram cinco etapas de perda de massa, relacionadas à água de hidratação, decomposição de carbonatos e desidroxilação da estrutura da bentonita. O DRX revelou a presença das fases cristalinas como anatase, corundum, caulinita, ferro alumínio, montmorilonita e quartzo. A análise FTIR confirmou as bandas de vibração das ligações H-O-H, Si-O, Al-O-Si, Al-O e oscilações do TiO_2, correspondendo as fases identificadas pelo DRX. A MEV mostrou a bentonita possui uma morfologia com grandes aglomerados de partítucas irregulares e o mapeamento por EDS identificou óxidos como SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, MgO, K_2O, CaO e TiO_2 em sua composição. As isotermas de adsorção-dessorção de N2 indicaram uma estrutura porosa, com uma área superficial específica de 77,8 m2.g-1 e tamanho médio de partículas de 177,4 nm. A técnica de VSM revelou características magnéticas típica de materiais ferrimagnéticos. E os resultados catalíticos mostraram que a bentonita, em sua forma natural, não é um catalisador ativo, apresentando taxas de ésteres muito abaixo de 96,5% que é exigido pela legislação brasileira (RANP nº 45/2014 – NBR 15764) e europeia (EN 14214). No entanto, sua área superficial específica a torna um excelente suporte catalítico.

Palavras-chave: Caracterização de argilas; Energia renováveis e biocombustíveis; Tecnologia de materiais; Química verde; Reciclagem de resíduos.

1. INTRODUÇÃO

Bentonita é um termo técnico usado para argilas de granulometria muito fina, composta principalmente por minerais do grupo das esmectitas, sendo a montmorilonita a mais comum, com concentrações que podem variando de 60 a 95%. Essas argila foi descoberta em descoberta 1898 por Knight em Fort Benton, Wyoming (EUA), e pode conter minerais acessórios como quartzo, cristobalita, feldspato, pirita, carbonatos, clorita, caulinita, mica e ilita (De Paiva; Morales; Díaz, 2008).

A Montmorilonita, também conhecida como esmectita, foi identificada por Knight em 1896 em Montmorillon, França. É o argilomineral mais abundante entre as esmectitas, com a fórmula química geral $M_x(Al_{4-x}Mgx)Si_8O_{20}(OH)_4$. Suas partículas variam de tamanho entre 2 e 0,1 µm, com média de ~0,5 µm, apresentando formato de placas ou lâminas. Pertence ao grupo dos filossilicatos 2:1, em que duas folhas tetraédricas de sílica são ligadas por uma folha central octaédrica de alumina, unidas por átomos de oxigênio comuns a ambas. As lamelas são lamelas são finas e tem tendência de se agregar ao secar, mas se delaminam bem em contato com a água. Com diâmetro de aproximadamente 100 nm e espessura de até 1 nm, suas dimensões laterais variam de 30 nm a várias micra, resultando em uma alta razão de aspecto, que pode chegar a 1000 (De Paiva; Morales; Díaz, 2008). O empilhamento das placas é governado por forças polares fracas e por forças de Van der Waals, com lacunas entre as placas chamadas de galerias, em que residem cátions trocáveis como Na^+ , Ca^{2+} e Li^+ , fixos eletrostaticamente para compensar cargas negativas geradas por substituições isomórficas na estrutura, como Al^{3+} por Mg^{2+} ou Fe^{2+}, ou Mg^{2+} por Li^+. Cerca de 80% dos cátions trocáveis estão nas galerias e 20% nas superfícies laterais.

Outras propriedades interessantes da bentonita incluem carga negativa superficial moderada, alta capacidade de troca de cátions (80 a 150 meq/100g), grande área específica (~800 m^2/g), alta capacidade de inchamento em água (até 20x seu volume inicial), propriedades de intercalação e resistência a temperaturas e solventes. Em resumo, as argilas do grupo esmectitas, especialmente a montmorilonita (componente principal da bentonita), têm diversas aplicações: preparação de cerâmicas e porcelanas, na construção civil para telhas e tijolos (Boussen *et al.*, 2016; Kanagaraj *et al.*, 2024), na medicina para desintoxicação e como agentes antiinflamatórios (Mousa *et al.*, 2018), na indústria de celulose para melhor a qualidade e textura do papel (Naijian *et al.*, 2019), na indústria de tintas e revestimentos como aditivos para durabilidade e resistência às intempéries (Buyondo; Kasedde; Kirabira, 2022).

Este estudo tem como objetivo investigar as características mineralógicas, químicas e morfológicas de uma bentonita comercial proveniente de nova área geológica de prospecção visando aplicação como catalisador/suporte para catalisadores na produção de biodiesel.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. ARGILAS

As argilas são componentes de vários tipos de solos e importantes constituintes da crosta terrestre, podendo ser encontrada em estado puro ou associadas a outros minerais. Essas se formam a partir de rochas sedimentares, devido a alteração dos silicatos de alumínio de origem magmática, metamórfica ou sedimentar. O termo “argila” não possui um significado genético específico; é utilizado para descrever materiais resultantes do

intemperismo (alterações físicas e químicas que as rochas sofrem), da ação hidrotérmica dos depósitos sedimentos fluviais, marinhos, lacustres ou eólicos (Abreu, 1973; Santos, 1989).

A definição de "argila" não é consensual na literatura científica, devido à variedade de materiais designados por esse termo e as diferentes áreas de atuação que a utilizam (como química, mineralógica, geológica e agrônomia). Desta forma geral, as argilas são classificadas como materiais compostos por partículas finamente divididas, essencialmente formadas por argilominerais, um material natural, terroso e de granulação fina que, ao ser hidratada adquire plasticidade. Incluem partículas de solo com diâmetro inferior a 2 μm, que podem conter diferentes tipos de minerais como silicatos hidratados de alumínio e ferro (filossilicatos), elementos alcalinos e alcalinos terrosos, matéria orgânica, sais solúveis (impurezas) e partículas de quartzo, dolomita, calcita e outros minerais residuais cristalinos e não cristalinos ou amorfos (Santos, 1989; Teixeira-Neto; Teixeira-Neto, 2009).

Filossilicatos são um grupo de minerais que são formados por compostos lamelares, em que as camadas planas e estendidas estão ligadas por tetraedros de silício e oxigênio. O termo deriva do grego "phyllon", que significa "folha" devido a sua estrutura em camadas. Esses minerais apresentam um hábito lamelar perfeito e podem sofrer clivagens indesejadas. Eles se originam do intemperismo de rochas e estão presentes em vários tipos de solos, contribuindo para o controle da liberação de minerais e manutenção da umidade, funções essenciais para o crescimento das plantas. Os filossilicatos possuem propriedades interessantes como, baixa densidade específica, planaridade, hábito planar, dentre outras (Badshah, 2011).

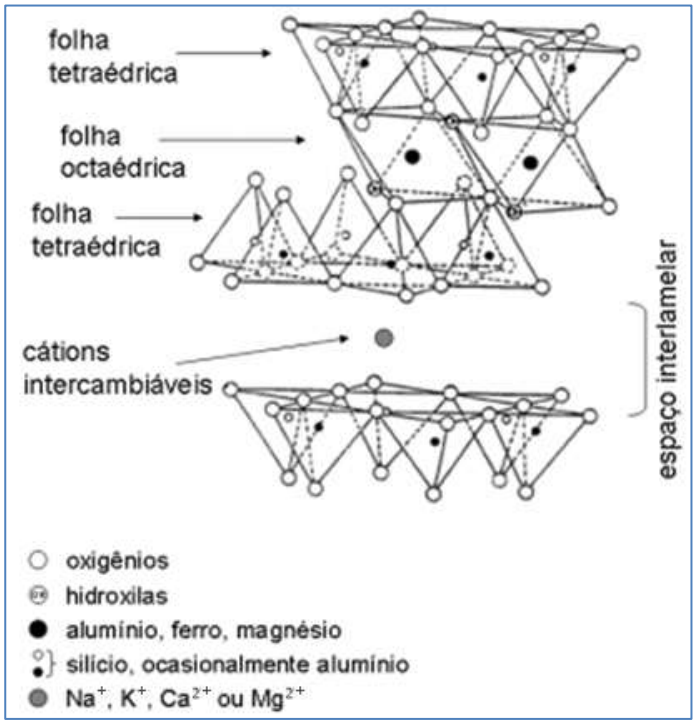
2.2. ARGILOMINERAIS

Segundo os comitês de nomenclatura da AIPEA (Association Internationale pour l'Estude des Argiles) e da CMS (Clay Minerals Society), a argila é um material natural composto por minerais de granulometria fina. Esses minerais são plásticos quando contêm a quantidade adequada de água e endurecem ao serem secos ou calcinados (Guggenheim; Martin, 1995). A argila pode ser definida como um sedimento finamente dividido com alto teor de partículas de diâmetro inferior a 2 ou 4 μm (micrômetros), consistindo em um ou mais tipos de argilominerais. Esses minerais são basicamente divididos em dois grupos: silicatos em folhas (filossilicatos) e silicatos cristalinos com estrutura fibrosa. Além dos argilominerais, as argilas podem conter minerais como quartzo, feldspato, carbonatos, óxidos metálicos e até matéria orgânica. Outros fatores que influenciam as propriedades das argilas incluem a distribuição granulométrica das partículas, o teor em eletrólitos dos cátions trocáveis e sais solúveis, a natureza e o teor dos componentes orgânicos e as características texturais do material (Santos, 1989; Bergaya; Lagaly, 2013; Brigatti; Galan; Theng, 2013; Brito *et al.*, 2015; Farias, 2016).

Os argilominerais são silicatos de alumínio, ferro e magnésio hidratados, com estruturas cristalinas em camadas. Devido à sua estrutura característica, esses silicatos são conhecidos como filossilicatos, pois são formados por empilhamento de folhas ou camadas, também chamadas de lamelas. Essas lamelas consistem em folhas contínuas de tetraedros de SiO_4 (Figura 1), compartilhados em duas dimensões e ordenados de forma hexagonal, condensados com folhas octaédricas de hidróxidos de metais trivalentes e divalentes, em que os íons Al^{3+}, Mg^{2+}, Fe^{3+}, ou Fe^{2+} ocupando sítios octaédricos (Bergaya; Lagaly, 2013; Brigatti; Galan; Theng, 2013; Brito *et al.*, 2015).

Os diferentes grupos de argilominerais são definidos conforme arranjo das folhas tetraédricas e octaédricas que formam as lamelas: quando uma folha tetraédrica se liga a uma folha octaédrica - 1:1, como nas caulinitas; ou quando uma folha octaédrica fica entre duas folhas tetraédricas - 2:1, como nas esmectitas (Santos, 1989; Bergaya; Lagaly, 2013).

Figura 1. Arranjos cristalinos que formam os argilominerais (Teixeira-Neto; Teixeira-Neto, 2009).

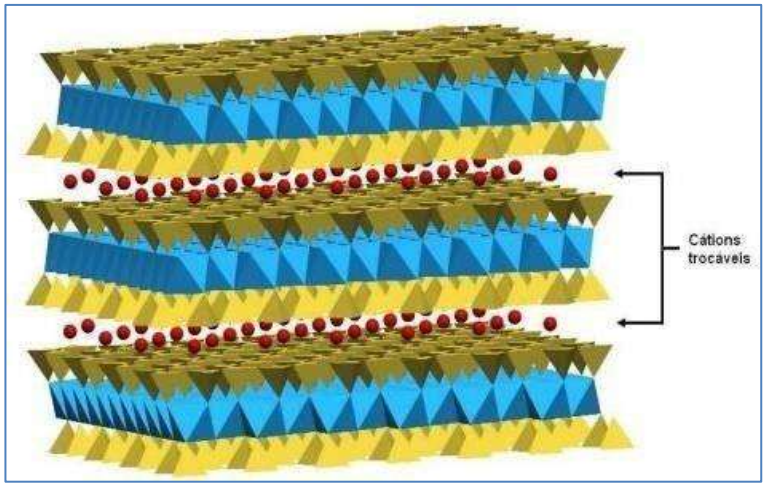


Entre os diversos tipos de argilominerais estudados na literatura, há um interesse especial pelo grupo das bentonitas. Esse é o nome comercial dado às argilas constituídas predominantemente pelo argilomineral montmorilonita, que pertence ao grupo das esmectitas e possuem cátions de compensação Na^+ e Ca^{2+}, a fórmula química geral da monmorilonita é: $IV(Si_4)\ VI(Al_{2-y}\ Mgy)O_{10}(OH)_2, yM^+.nH_2O$. Embora as esmectitas tenham essencialmente a mesma estrutura, elas apresentam diferenças principalmente na composição química dos átomos substitucionais, o que determinam suas propriedades físico-químicas e tecnológicas (Bergaya; Lagaly, 2013; Farias, 2016).

As esmectitas são um grupo de filossilicatos hidratados formados por lamelas que constituem um arranjo estrutural tipo 2:1 (T-O-T). Isso significa que uma camada de tetraedros de sílica está ligada por oxigênios nos vértices da base a uma camada de octaedros de alumínio ligados pelas faces laterais, como mostrado na Figura 2 (Bergaya; Lagaly, 2013; Farias, 2016).

As faces das camadas tetraédricas de silício e octaédrica são eletricamente neutras, o que as torna bastante estáveis e propensas a se empilharem por forças de Van der Waals. Essas camadas estão fortemente ligadas de forma iônico-covalente, deixando entre elas um espaço conhecido como espaço interlamelar ou galerias.

Figura 2. Ilustração esquemática do empilhamento em camadas de uma argila 2:1. (Adaptado de Teixeira-Neto, Teixeira-Neto (2009)).



Os espaços interlamelares são ocupados por cátions inorgânicos livres (Mn^{+}), como Na^{+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^{+}, e água que equilibram as cargas negativas. Essas cargas surgem quando átomos com cargas diferentes das do alumínio e/ou do silício, que substituem alguns dos átomos na estrutura cristalina do argilomineral, causando um desbalanceamento elétrico nas camadas. Os cátions interlamelares são responsáveis pelo empilhamento da estrutura lamelar e, uma vez hidratados, são intercambiáveis, permitindo a intercalação de moléculas. Dessa forma, o espaço entre as camadas pode ser utilizado na obtenção de nanocompósitos (Brigatti; Galan; Theng, 2013; Farias, 2016).

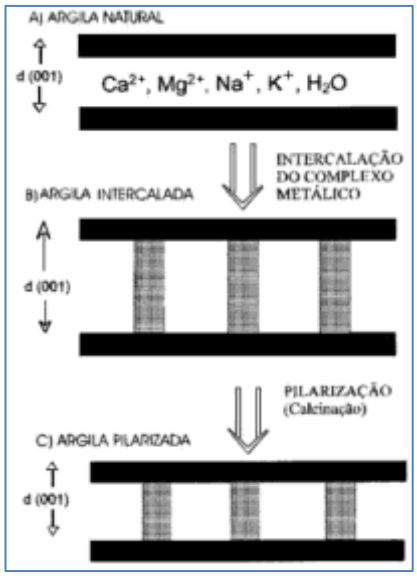
2.3. ARGILAS, USO COMO CATALISADORES

Algumas propriedades das argilas, como a capacidade de troca iônica e o aumento do espaçamento interlamelar, podem influenciar suas características físicoquímicas. Devido à grande área superficial, uma característica importante em catalisadores heterogêneos, e à sua abundância na natureza, as argilas vêm sendo exploradas como catalisadores em diversas reações. Certos tratamentos podem alterar a estrutura cristalina das argilas para melhorar seu desempenho como catalisadores. Os processos mais utilizados para esta finalidade incluem intercalação e pilarização, tratamentos com ácidos minerais e impregnação com sais inorgânicos (Silva, 2013).

No processo de intercalação, as argilas formam uma nova classe de materiais com distribuição homogênea de poros e aumento do espaçamento basal (de 12 Å para 18 a 30 Å) através da intercalação de complexos inorgânicos. Isso proporciona estabilidade térmica, evitando o colapso da estrutura por aumento da temperatura, e também aumenta a atividade catalítica, adsorção e conversão de moléculas de diferentes tamanhos. As esmectitas têm sido utilizadas no estudo de intercalação de argilas.

O processo de pilarização (Figura 3) envolve a intercalação e o aumento do espaçamento interlaminar, seguido por uma única etapa de calcinação. Durante esse processo, as espécies intercalantes são convertidas em óxidos, resultando em uma leve redução do espaço interlamelar. Isso confere aos materiais uma porosidade permanente.

Figura 3. Esquema do processo de intercalação e pilarização de argilas (Leite *et al.*, 2000).



Os tratamentos com ácidos minerais alteram as características texturais dos argilominerais, aumentando a área específica devido a desorganização da estrutura, eliminação de impurezas e criação de mesoporos. Esses tratamentos também substituem cátions alcalinos e/ou alcalinos terrosos por cátions H_3O^+.

As argilas e argilas modificadas são empregadas em uma ampla variedade de reações orgânicas, como adição, síntese de adição de Michael, adição de carbeno e de inserção, hidrogenação, alilação, alquilação, acilação, reações pericíclicas, reações de condensação, formação de aldol, reações de diazotização, reações de esterificação, reações de ciclização, oxidação de álcoois, epoxidação, desidrogenação, entre outras (Hao, 2024).

2.4. ARGILAS, USO COMO SUPORTE CATALÍTICO

Muitas características específicas das argilas contribuem para sua ampla utilização industrial e despertam interesse tanto em pesquisas científicas quanto no desenvolvimento de novas tecnologias. Entre suas propriedades destacam-se: carga superficial negativa moderada, alta capacidade de troca de cátions, grande área específica, capacidade específica de inchamento em contato com a água, baixa granulometria e propriedades reológicas (capazes de formar suspensões estáveis). Além disso, possuem propriedades de intercalação de outros componentes entre as camadas e resistência à temperatura e a solventes (De Paiva; Morales; Díaz, 2008; Bergaya; Lagaly, 2013). Devido a esses atributos, são aplicáveis em diversas tecnológicas, como fluidos de perfuração, nanocompósitos de polímero-argila, agroquímicos, eliminação de resíduos radioativos, aditivos antisedimentantes, detergentes, fármacos, cosméticos, catalisadores e suportes catalíticos (Leite *et al.*, 2000; Farias, 2016; Hao, 2024).

Na catálise, a utilização de um suporte visa aumentar a área superficial, melhorando a dispersão da fase ativa e tornando os sítios ativos mais acessíveis para as reações. Os suportes catalíticos devem apresentar elevada porosidade e resistência

mecânica, podendo ser cataliticamente ativos ou inativos. Nesse contexto, as argilas têm atraído atenção nos últimos anos para a produção de biodiesel. Por serem ambientalmente compatíveis, de baixo custo e amplamente disponíveis, estão sendo estudados como suportes para a deposição de catalisadores e testados em reações de transesterificação (Ebrahimi *et al.*, 2024). Além da alta seletividade e estabilidade térmica, na catálise heterogênea eles reduzem muitos problemas da catálise homogênea, podendo facilmente recuperados e reutilizados (De Souza; Marques; Mattos, 2012).

A maioria dos trabalhos em catálise com argilas envolvem modificações químicas desses materiais, maximizando suas propriedades físicas e químicas através de métodos de ativação com ácido, pilarização e impregnação de metais. Esses métodos têm se mostrado eficazes para produzir materiais ativos na adsorção e catálise (Farias, 2016; Takase *et al.*, 2023).

O tratamento ácido geralmente aumenta a área superficial da argila precusora em até cinco vezes, além de aumentar sua acidez, elimina impurezas minerais e dissolvem parcial das lamelas cristalinas. Durante esse processo, ocorre a troca iônica dos cátions interlamelares (Na^+ ou Ca^{2+}) por H_3O^+ , removendo cátions das lamelas cristalinas, como Al^{3+} ou Mg^{2+} das folhas octaédricas, enquanto os grupos tetraédricos de SiO_4 permanecem intactos (Bhattacharyya; Gupta, 2008).

A pilarização (Li *et al.*, 2012; Agustian *et al.*, 2023) e/ou impregnação (Ebrahimi *et al.*, 2024) de argilas ou aluminossilicatos com metais também são frequentemente mencionadas na literatura para gerar sólidos com propriedades catalíticas e de adsorção variadas. Essas modificações químicas conferem aos materiais resultantes maior estabilidade térmica, aumento de área específica e atividade catalítica e de adsorção, utilizando menor quantidade de material e contribuindo para uma melhor distribuição da fase ativa, além de oferecer proteção contra a desativação (Ulakpa *et al.*, 2022).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. MATERIAIS

A escolha de bentonitas como catalisador ou suporte catalítico é estratégica, pois representa uma alternativa sustentável em comparação a outros materiais sintéticos. Essa opção não apenas contribui para redução do impacto ambiental, mas também promove processos químicos mais ecológicos e eficientes. Além disso, a bentonita utilizada para este trabalho foi extraída e doada pela BUNTECH – TECNOLOGIA EM INSUMOS LTDA, e está relacionado com os temas das áreas estratégicas Nanotecnologia e Materiais Cerâmicos Avançados, o que reforça a viabilidade econômica e social do projeto.

3.1.1. BENEFICIAMENTO DA ARGILA

Durante o beneficiamento, 200g da bentonita bruta foram colocados em uma peneira (ABNT/ASTM 200 mesh, abertura de 75 µm), equipada com fundo e tampa para evitar perdas do material. O processo de beneficiamento foi realizado por 20 min utilizando um peneirador vibratório modelo RX-29-16, série 13-1145 da marca TYLER (Figura 4). A fração do material que passou pelo beneficiamento foi designada com código correspondente à bentonita doada pela empresa, sendo identificada como bentonita B1.

Figura 4. Ilustração do processo de beneficiamento da bentonita B1.

4. CARACTERIZAÇÕES

4.1. ANÁLISE TÉRMICA GRAVIMÉTRICA E TÉRMICA GRAVIMÉTRICA DIFERENCIAL (TG/DrTG)

A análise térmica foi utilizada para identificar as transições de fase e determinar as temperaturas de mudança de estado da bentonita B1. Os ensaios de TG/DTG foram realizados em um analisador térmico modelo RB-3000, da BP Engenharia Indústria e Comércio. Durante o experimento, a amostra foi submetida a um aquecimento controlado de 10°C/min até que atingisse a temperatura máxima de 1000°C. Essas análises foram realizadas no Laboratório de Tecnologia dos Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande (LTM/UAEMa/UFCG).

4.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

A técnica de difração de raios X foi usada para se obter informações estruturais das fases cristalinas correspondentes a bentonita B1. Foi utilizado um difratômetro de raios X da marca BRUKER, modelo D2 PHASER, utilizandose radiação Kα do Cu (λ =1,5418), tensão de 30,0 kV e 10,0 mA de corrente, com detector de 55D160, varredura angular de 5° a 80° com passo de 0,020°/min, na montagem de *BraggBrentano*, sistema θ-2θ. A análise foi realizada no Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande (LabSMaC/UAEMa/UFCG).

4.3. ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Com a análise de FTIR, foi possível identificar as regiões de bandas características dos grupos funcionais componentes da bentonita B1. Os espectros foram obtidos utilizando um espectrômetro modelo Vertex 70 da marca BRUKER, entre 4000 e 200 cm^{-1}, com resolução de 4 cm^{-1} e 64 scans de varredura. O ensaio foi realizado no Laboratório

de Síntese de Materiais Cerâmicos da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande (LabSMaC/UAEMa/UFCG).

4.4. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV-EDS) COM ESPECTROSCOPIA DE DISPERSÃO DE ENERGIA (MEV-EDS)

A técnica de MEV-EDS foi empregada para investigar os aspectos morfológicos e a composição elementar da bentonita B1. Para a execução das análises, a superfície da amostra foi recoberta com uma fina camada de ouro, a fim de garantir a condução elétrica necessária. Os ensaios foram realizados em um microscópio eletrônico da marca TESCAN, modelo VEGA3, pertencente ao Laboratório de Caracterização de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande (LCM/UAEMa/UFCG).

4.5. ANÁLISE TEXTURAL POR ADSORÇÃO-DESSORÇÃO DE N2 E MEDIDA DE ÁREA SUPERFICIAL PELO MÉTODO DE BET

As isotermas de adsorção-dessorção de N_2 juntamente com o método de *Brunauer Emmett e Teller* (BET) permitiu determinar a área superficial específica da bentonita B1. A análise foi conduzida em um equipamento da marca Micromeritics, modelo NOVA 3200e no Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande (LabSMaC/UAEMa/UFCG).

Esta técnica também foi usada para determinar o tamanho médio de aglomerado de partículas (diâmetro esférico equivalente) por meio da Equação 1 de Reed (Reed, 1995):

$$D_{BET} = 6/S_{BET} \cdot \rho \qquad \textbf{Eq. (1)}$$

Em que, DBET é o diâmetro médio equivalente (nm), SBET é a área superficial específica determinada pelo método de BET (m2.g-1), ρ é a densidade teórica (g/cm3) e o 6 é o fator calculado experimentalmente e adotado para partículas de formato consideradas esféricas e sem rugosidades. O diâmetro médio superficial é importante para caracterizar materiais como os materiais adsorventes e catalisadores sólidos. As distribuições de poros foram determinadas pela teoria desenvolvida por Joyner e Halenda (BJH).

4.6. DENSIDADE EXPERIMENTAL POR PICNOMETRIA DE GÁS HÉLIO (He)

A técnica de picnometria de gás hélio (He) foi empregada para determinar com precisão a densidade real da bentonita B1. Esta análise foi realizada utilizando um equipamento da marca Quantachome Corporation, modelo Ultrapyc 1200 v.5,04 Pycnometer, que se destaca pela capacidade de medir volumes com exatidão. A medida foi realizada no Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande (UAEMa/UFCG).

4.7. DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA

As curvas granulométricas foram obtidas com a finalidade de analisar a distribuição do tamanho de partículas da bentonita B1 em estudo. Para esse fim, foi utilizado um equipamento Mastersizer 2000, da Malvern, operando pela técnica de dispersão de luz dinâmica (DLS) para a determinação do tamanho das partículas. As análises foram realizadas no Laboratório de Tecnologia dos Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande (LTM/UAEMa/UFCG).

4.8. MEDIDAS MAGNÉTICAS (VSM)

A caracterização magnética da bentonita B1, tais como coercividade, magnetização de saturação e magnetização remanente, foi obtida a partir dos gráficos de histerese, considerando-se o comportamento das curvas nas proximidades da origem do plano cartesiano. As perdas por histerese foram determinadas pela área da curva Ms x H. Os ciclos de histerese magnética das amostras foram obtidos utilizando um Magnetômetro de Amostra Vibrante, modelo MicroSense EZ7, pertencente ao Laboratório de Ensaios Magnéticos da Unidade Acadêmica de Física e de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande (LESMA/UAF/UAEMa/UFCG).

4.9. EFICIÊNCIA CATALÍTICA

A eficiência catalítica da bentonita B1 ocorreu durante a produção de biodiesel, utilizando óleos comerciais de milho, soja, canola, girassol e algodão através da reação simultânea de transesterificação-esterificação (TES). Os testes foram realizados em reator pressurizado de aço inóx (PARR 4848) com capacidade de 100 mL, equipado com agitador mecânico, controlador de tempo e temperatura, e indicador de pressão. As condições experimentais foram determinadas com base no trabalho de *Sales et al. (2025),* em que foram utilizadas 30 g de óleo (% em peso), proporção álcool:óleo de 15:1, tempo de reação de 60 min, temperatura de reação de 180°C, percentual de catalisador de 3% (em relação à massa do óleo) e agitação de 500 rpm. Após a reação de TES, os materiais foram separados do produto final biodiesel por centrifugação durante 30 min, neutralizado com frações de água destilada a temperatura de ~70°C, e seco em estufa a 100°C/1 h, com agitação a cada 30 min.

Para determinação do rendimento (%) em biodiesel, a caracterização dos ésteres etílicos e metílicos de ácidos graxos (FAME - *fatty acid methyl ester)* foi efetuada pela técnica de cromatografia gasosa (CG) utilizando um equipamento Varian 3400 CX equipado com um detector FID *(Flame Ionization Detection)* e uma coluna capilar curta DB1 da *J&W Scientific.* A temperatura do detector foi de 250°C e a do injetor de 240°C. A temperatura do forno foi programada para ir de 150 até 260°C, a uma taxa de aquecimento de 10°C.min^{-1}. O gás de arraste empregado foi o gás H2 de alta pureza. A preparação das amostras consistiu na diluição de 50 mg destas em 50 mL de n-hexano padrão UV/HPLC (Vetec P.A./A.C.S.) e posterior injeção de 1 mL da solução no cromatógrafo. O padrão utilizado foi o padrão interno fornecido pela Varian Inc.

4.10. MEDIDAS DOS ÍNDICES DE ACIDEZ (I.A)

O índice de acidez do óleo antes da reação de TES foi uma medida importante que indicou a quantidade de ácidos graxos livres presentes nas amostras. Para análise do índice de acidez, ~1,06 g da amostra foram pesadas e colocadas em um erlenmayer. Em seguida, foi adicionado hexano à amostra, o que ajudou a neutralizar o óleo e facilitar a titulação. Após a adição do hexano, foi incorporadas três gotas de fenoftaleína. A mistura foi então titulada com uma solução de hidróxido de potássio (KOH) a 0,1M. O ponto final da titulação foi alcançado quando se observou uma coloração levemente rosa, indicando que todos os ácidos graxos livres foram neutralizados. O volume de KOH utilizado na titulação foi anotado com precisão, pois foi fundamental para o cálculo do I.A. dos óleos antes das reações de TES. A equação utilizada para calcular o I.A. foi a seguinte:

$$I.A. = (mg\ de\ KOH\ /gramas\ amostra) = (V_{KOH} \,.\, 0{,}1 \,.\, f \,.\, MM_{KOH})/ma \qquad \textbf{Eq.2}$$

em que:

V_{KOH} = *volume em mL de KOH titulado ;*

f =fator de correção da solução de KOH ;

MM_{KOH} = *massa molecular do KOH ;*

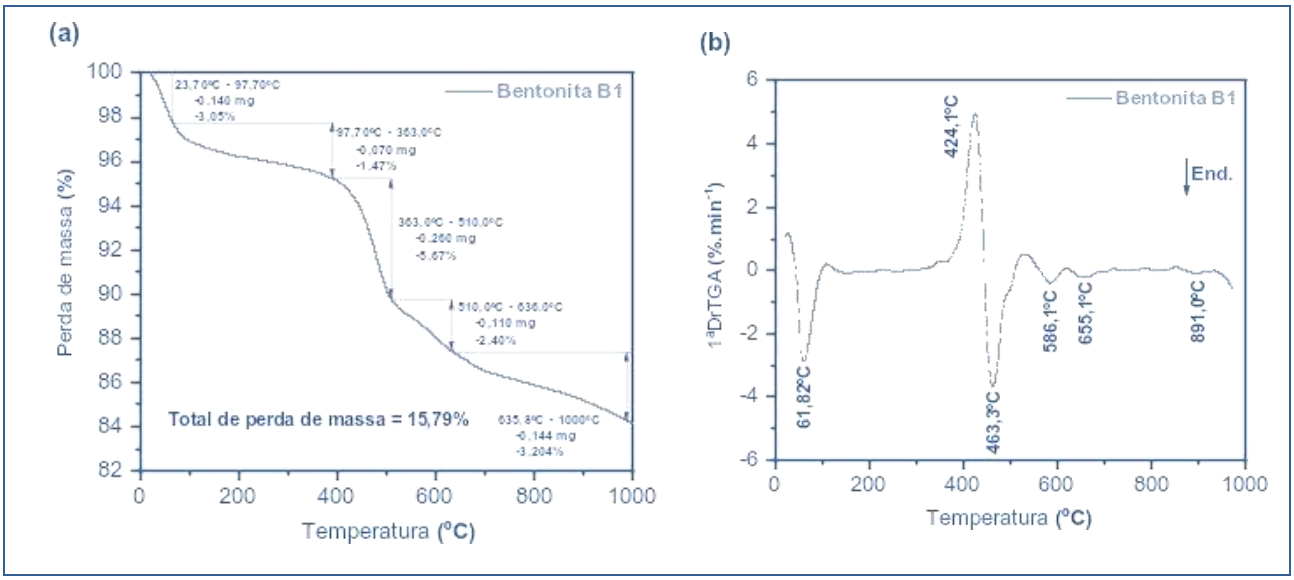
ma = massa do óleo utilizado na titulação.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. ANÁLISE TÉRMICA GRAVIMÉTRICA E TÉRMICA GRAVIMÉTRICA DIFERENCIAL (TGA/DrTGA)

A Figura 5(a,b) ilustra as análises termogravimétricas (TGA/DrTGA) da bentonita B1 beneficiada.

Figura 5. (a) curva TGA e (b) curva DrTGA da Bentonita B1.



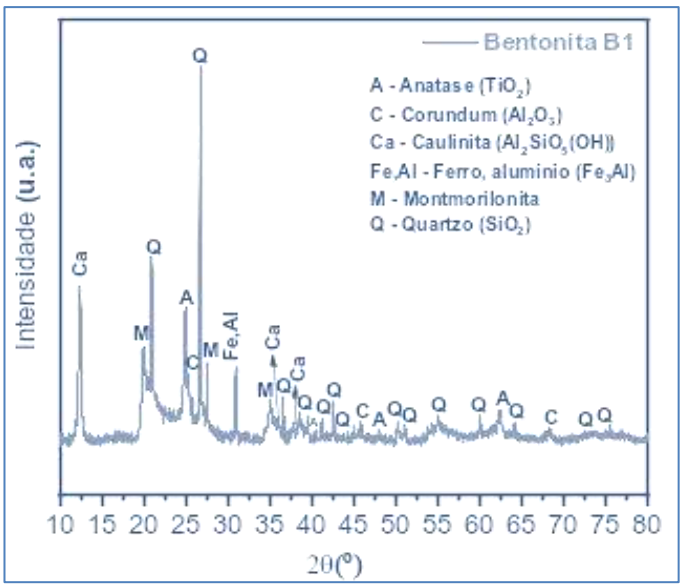
A análise da curva TGA (Figura 5(a)) revela um processo de degradação térmica em cinco etapas distintas. A primeira etapa, ocorrendo entre 23,7°C e 97,7°C, apresenta uma perda de massa de 3,05% (0,140 mg), atribuída à liberação de água de hidratação dos minerais presentes na estrutura cristalina da bentonita B1, como anatase, corundum, caulinita, ferro alumínio, montmorilonita e quartzo. A segunda etapa, entre 97,70°C e 363,0°C, resulta em uma perda de massa de 1,47% (0,070 mg), relacionada à perda de água de hidratação dos cátions interlamelares. A terceira etapa, que ocorre entre 363,0°C e 510,0°C, exibe a maior perda de massa de 5,67% (0,260 mg), e está associada à decomposição de carbonatos, como carbonato de cálcio ($CaCO_3$) e carbonato de magnésio ($MgCO_3$), comuns em materias argilosos. Este processo, característico da calcinação, resulta na liberação de dióxido de carbono (CO_2) e na formação de óxidos metálicos, como o óxido de cálcio (CaO) e óxido de magnésio (MgO). As etapas subsequentes, entre 510,0°C e 636,0°C (perda de massa de 2,40% (0,110 mg)) e 636,0°C e 1000°C (perda de massa de 3,20% (0,144 mg)) referem-se a desidroxilação da estrutura, levando ao colapso (Rossetto *et al.*, 2009).

Na curva DrTGA (Figura5(b)), observa-se que a amostra apresenta estabilidade térmica na faixa de temperatura analisada, com um pico endotérmico em 61,82°C, característico da presença de água adsorvida. Um intenso pico exo-endotérmico, em torno de 424,1°C e 463,3°C, que indica a presença de água de coordenação ligada aos cátions Ca^{2+} e Mg^{2+}, confirmando a natureza poliacatiônica da bentonita. Os picos endotérmicos em temperaturas próximas a 586,1°C e 655,1°C são indicativos de hidroxilas extruturais em bentonitas ricas em ferro. Por fim, a presença do pequeno ombro em aproximadamente 891,0°C sugere a destruição do reticulado cristalino e formação de quartzo (Das Chagas Oliveira *et al.*, 2021).

5.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

A Figura 6 ilustra o difratograma de raios X da bentonita B1 beneficiada.

Figura 6. Difratograma de raios X da bentonita B1.



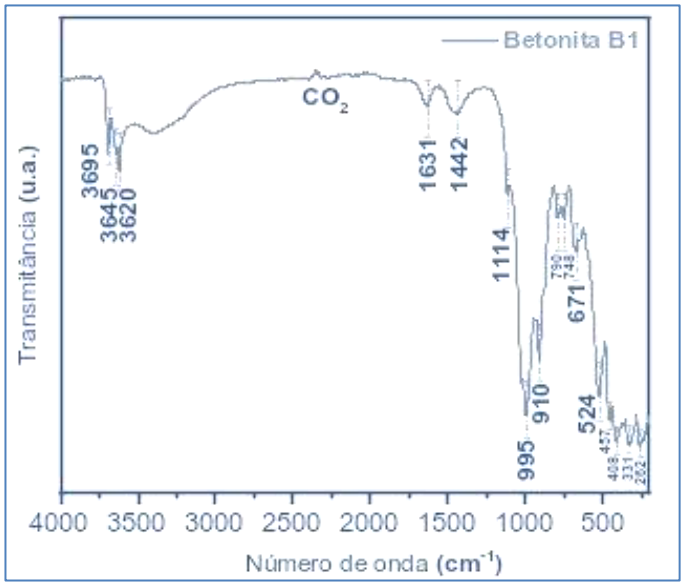
Verificando o difratograma da Figura 6, é possível perceber presença de picos de difração que são característicos de diversas estruturas cristalinas, refletindo as fases mineralógicas que compõem a bentonita B1. Entre essas fases, destacam se: anatase (#PDF nº 01-078-2486), corundum (#PDF nº 01- 075-0782), caulinita (#JCPDS nº 79-1570), ferro alumínio (#PDF nº 00-006-0695, montmorilonita (#JCPDS nº 13-0135) e quartzo (#PDF nº 01-085-0795). Observa-se que a fase predominante é a do mineral quartzo (SiO_2, 2θ = 26,70°), seguida por quantidades relevantes de caulinita ($Al_2SiO_5(OH)$, 2θ = 12,37°), montmorilonita ($(Na,Ca)_{0,33}(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH).nH_2O$, 2θ = 19,95°) e coríndon (Al_2O_3, 2θ = 35,05°).

Além disso, são identificadas quantidades menores de anatase (TiO2, 2θ = 25,00°) e ferro alumínio (Fe3Al, 2θ = 30,91°). Esses resultados de difração de raiox X da bentonita corroboram os dados apresentados por *A. Salah; S. Gaber, Kandil (2019)*, que modificaram a bentonita com o composto 8-hidroxiquinoline para remoção dos íons U(VI) e Th(IV) de suas soluções aquosas. E com o trabalho de *Salsabila et al. (2024),* que utilizou a bentonita como suporte para o fotocatalisador Imidazolato Zeolítico-8 (ZIF-8) na degradação do corante vermelho congo.

5.3. ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A Figura 7 ilustra os espectros FTIR da bentonita B1 beneficiada.

Figura 7. Espectro FTIR da bentonita B1.



No espectro FTIR apresentado na Figura 7, observam-se padrões de bandas vibracionais infravermelhas com posições características na faixa de número de onda de 4000 a 200 cm^{-1}, corroborando as observações feitas por difração de raios X (DRX).

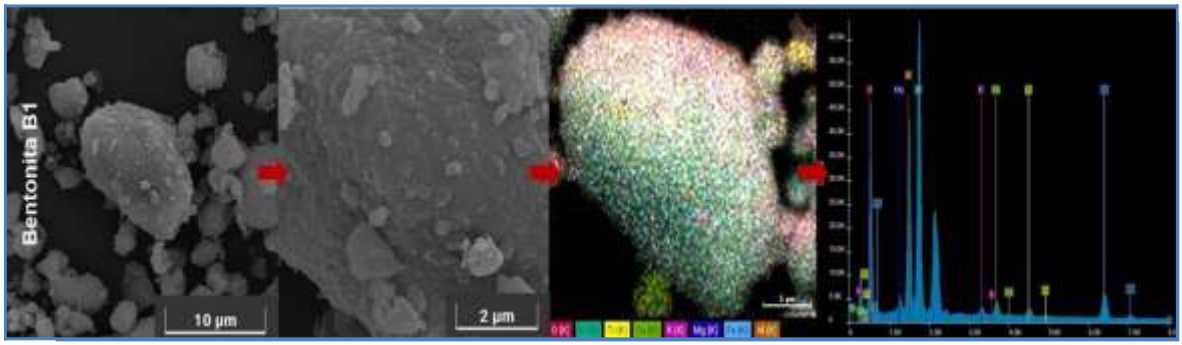
As bandas de vibração em 3695, 1631 e 1442 cm^{-1}, indicam a deformação axial da molécula de água (H-O-H) quimissorvidas nas camadas da bentonita B1. As bandas em 3645 e 3620 cm^{-1} estão relacionadas à vibração de estiramento O-H do grupo silanol (Si-

OH). O pequeno ombro em 1114 cm^{-1} e a intensa banda em 995 cm^{-1} são atribuídos aos grupos Si-O-Si da folha tetraédrica. A profunda banda em 910 cm^{-1} refere-se à vibração de estiramento do grupo Al-Al-OH. As pequenas bandas em 790 e 748 cm^{-1} são atribuídas ao quartzo presente na amostra. A banda de vibração em 671 cm-1 está relacionada aos modos de flexão e deformação da ligação do grupo Si-O do quartzo. Por fim, as bandas abaixo de 524 cm-1 são atribuídas às vibrações de flexão dos grupos Si-O-Si e Al-O-Si da montmorilonita e caulinita, bem como à vibração da ligação do grupo Al-O da fase do corundum (Al_2O_3) e às oscilações degeneradas Eu dos octaedros TiO6 da fase anatase (TiO_2). Esses resultados de FTIR corroboram as observações da literatura (Huseynov; Huseynova, 2023; Alkallas *et al.*, 2024; Salsabila *et al.*, 2024).

5.4. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA COM ESPECTROSCOPIA DE DISPERSÃO DE ENERGIA (MEV-EDS)

A Figura 8 ilustra as imagens MEV com mapeamento realizado por EDS da bentonita B1 beneficiada.

Figura 8. Microscopia com mapeamento por EDS da bentonita B1.



As micrografias apresentadas na Figura 8 revela que a bentonita B1 possui uma morfologia caracterizada por grandes aglomerados de partículas irregulares. Esses aglomerados são compostos por partículas de tamanhos variados, com formato de placas lisas e bordas arrendondadas. A textura visível indica uma estrutura em camadas, típica de minerais argilosos, o que sugere uma satisfatória área superficial específica e boa porosidade.

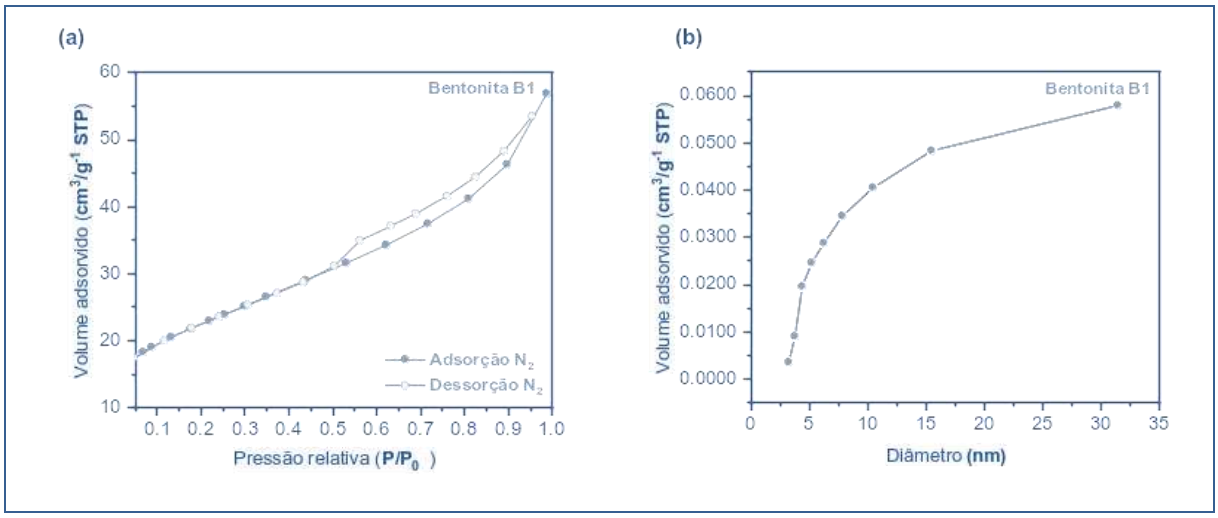
A Tabela 1 apresenta o resultado da composição elementar obtidas por EDS. Os elementos identificados confirmam as fases cristalográficas detectadas pelo difratograma de raios X. A bentonita B1 contêm dióxido de sílicio (SiO_2), trióxido de alumínio (Al_2O_3), óxido de ferro (Fe_2O_3), óxido de magnésio (MgO), óxido de potássio (K_2O), óxido de cálcio (CaO) e dióxido de titânio (TiO_2), que são componentes das estruturas cristalinas quartzo, ferro alumínio, corundum, montmorilonita, caulinita e anatase. Trabalhos reportados na literatura podem reafirmar esses resultados (A. Salah; S. Gaber; Kandil, 2019).

Amostra	Elementos (m/m%)							
	Si	**Al**	**Fe**	**Mg**	**K**	**Ca**	**Ti**	O
Bentonita B1	24,4	15,4	4,16	2,56	1,7 8	1,58	1,53	48,5

5.5. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO-DESSORÇÃO DE N_2 E DADOS DE BET

A Figura 9(a,b) ilustra a isoterma de adsorção-dessorção de N_2 e a distribuição de poro BJH da bentonita B1 beneficiada.

Figura 9. (a) Isoternas de adsorção-dessorção de N_2 e (b) distribuição de poros BJH da bentonita B1.



A isoterma revela um perfil de curva do tipo IV, que inclui um loop de histerese do tipo H3 (P/P0 >0,5). Essa característica sugere que a bentonita B1 possui uma estrutura porosa com poros em formato de fendas e na faixa de mesoporos (2–50 nm), conforme classificação da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) [36]. A Figura 7(b) também indica a formação de uma estrutura mesoporosa no material, evidenciando um progresso na distribuição dos poros entre 3,25 e 31,4 nm, com um diâmetro médio de 9,79 nm. Comparado com o diâmetro médio de 2,37 nm do composto a base de argila (BNT(10)/ZIF-8) obtido por Salsabila *et al.* (2024), a bentonita B1 tem um valor mais alto, o que pode indicar a capacidade de acomodar absorbatos maiores no processo de adsorção catalítica.

A análise da medida de área superficial específica BET, conforme apresentado na Tabela 2, revelou que a bentonita B1 possui um valor de 77,8 m2.g-1. Esse resultado é inferior ao valor de 280,9 $m^2.g^{-1}$ reportado para bentonita K10 tratada com H_2SO_4 no estudo de Ahmed *et al.* (2025) e superior ao valor de 45 m2.g-1 obtido para bentonita SWy-3 rica em sódio fornecida pela Clay Minerals (Aurora, USA), conforme descrito pelo pesquisador.

Quando contrastamos esse resultado com os valores de áreas superficiais específicas dos minerais que são componentes da bentonita B1, como a hematita (Fe_2O_3), que varia entre 50 a 150,0 $m^2.g^{-1}$ (Shenoy *et al.*, 2023), o óxido de alumínio (Al_2O_3), que apresenta um valor de 260,0 $m^2.g^{-1}$ (Xu *et al.*, 2021), e o dióxido de silício (SiO_2) que varia

entre 115,10 e 214,33 $m^2.g^{-1}$ (Ke *et al.*, 2020), observamos que a bentonita B1 se posiciona em um intervalo coerente, embora inferior a alguns desses compostos.

Esses dados sugerem que o processo de beneficiamento aplicado na bentonita B1 não foi suficiente para aumentar sua área superficial além dos limites impostos por sua própria composição mineralógica.

Outro aspecto importante observado foi o tamanho de partícula, que apresentou um valor em torno de 29,1 nm, situando-se dentro da faixa de mesoporosidade, conforme evidenciado pela isoterma de adsorção-dessorção de N_2. Além disso, a densidade da Bentonita B1 foi medida em 2,65 $g.cm^3$, o que sugere que o material possui satisfatória área superficial específica (S_{BET}) e possui elementos pesados em sua estrutura, resultando em um material mais denso.

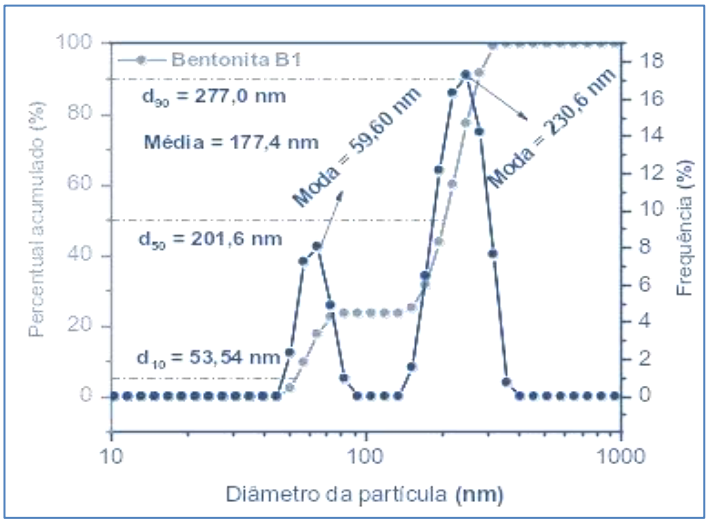
Tabela 2. Valor de área superficial específica (S_{BET}), tamanho de partícula (D_{BET}) e densidade experimental da Bentonita B1.

Amostra	S_{BET} ($m^2.g^{-1}$)	D_{BET} (nm)	Densidade ($g.cm^3$)
Bentonita B1	77,8	29,1	2,65

5.6. DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULA

As curvas de percentual acumulativo (em formato de "S") e de frequência (histograma) dos tamanhos hidrodinâmicos de partículas da bentonita B1 beneficiada estão ilustradas na Figura 10. Os dados centrais, incluindo mediana (d50), média, moda e percentuais acumulativos (d10 e d90), estão descritos. Os parâmetros d10 e d90 correspondentes aos diâmetros que acumulam 10% e 90% das partículas, respectivamente. O d10 indica que 10% das partículas tem diâmetro igual ou inferior a esse valor, enquanto o d90 representa o diâmetro que 90% das partículas não ultrapassam. O d50, por sua vez, é a mediana, separando as partículas em duas metades, e a média representa o diâmetro médio em volume. A moda, indicada pelo pico máximo do histograma, mostra o diâmetro mais frequente na distribuição.

Figura 10. Curva de distribuição do tamanho de partícula da bentonita B1.



A análise da Figura 10 indica que a amostra apresenta uma distribuição de tamanho de partículas simétrica e bimodal, com dois picos distintos na curva. As faixas de tamanho variam de 0,34 nm a 93,0 nm e de 93,0 nm a 945,7 nm, evidenciando uma heterogeneidade significativa nas partículas da bentonita B1.

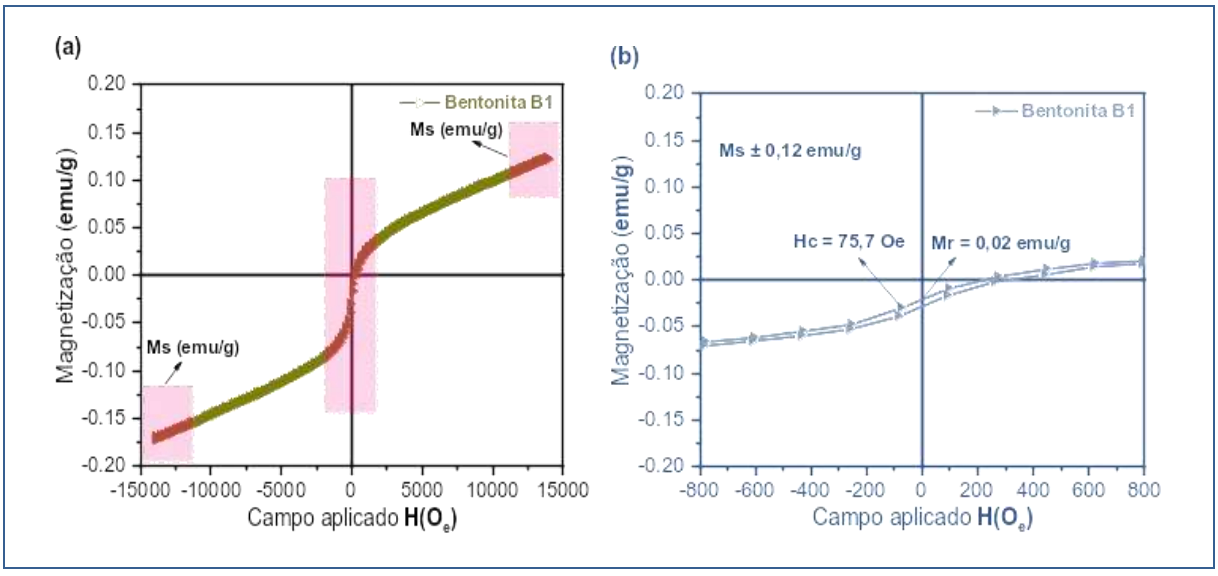
Em relação a distribuição de tamanhos, 10% (d10) do volume da amostra contêm particulas com diâmetros inferiores a 53,54 nm. O valor mediano (d50) indica que 50% das partículas têm diâmetros superiores ou inferiores a 201,6 nm, enquanto 90% (d90) apresentam diâmetros hidrodinâmicos inferiores a 277,0 nm.

Observa-se ainda, que o tamanho médio das particulas é de 177,4 nm, com a moda na primeira faixa de distribuição em 59,60 nm e na segunda em 230,6 nm. Esses resultados reforçam a correlação existente entre a distribuição de tamanho de partículas e as características morfológicas vistas por MEV.

5.7. MEDIDAS MAGNÉTICAS

Na Figura 11(a,b), estão ilustradas as curvas de magnetização M(emu/g) em função do campo magnético aplicado H(Oe) para a bentonita B1 beneficiada, com os respectivos parâmetros magnéticos: magnetização de saturação (Ms), magnetização remanente (Mr) e campo coercivo (Hc).

Figura 11. (a) Curva de histerese (M x H) da bentonita B1, e (b) ampliação do campo megnético aplicado.



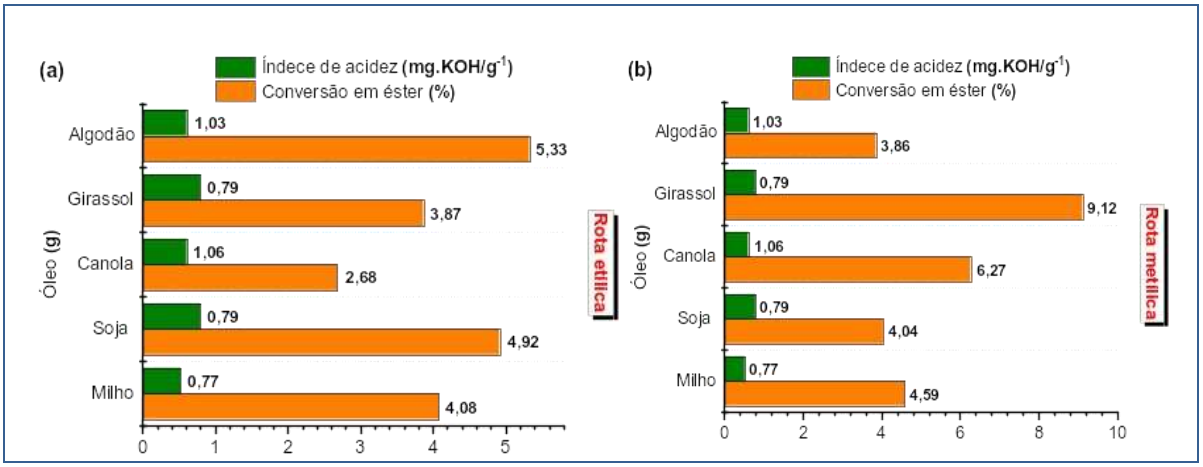
Observando a curva da Figura 11(a), verifica-se que a bentonita B1 apresenta característica magnética típica de materiais ferrimagnéticos, visto que ocorre a completa formação de um ciclo de histerese magnético estreito, com baixos valores de Ms = 0,12 emu/g, Mr = 0,02 emu/g e Hc = 75,7 HO_e (Figura 11(b)), mas diferentes de zero. Conforme *Tema, Ferrara (2019)* e *Jordanova et al. (2020)* os valores da M_S e M_r são influenciados pela composição química, dimensões e geometria das partículas, formato das amostras e configuração do sistema de medição. Portanto, a bentonita B1 apresenta propriedades

magnéticas baixas, o que pode limitar a eficácia dos sítios ativos na catálise para conversão em biodiesel.

6. EFICIÊNCIA CATALÍTICA

A Figura 12(a,b) ilustra as medições do índice de acidez e os percentuais de conversão dos ácidos graxos dos óleos comerciais de milho, soja, canola, girassol e algodão em ésteres etílicos e metílicos, obtidos por meio das reações simultâneas de TES. Todos os testes foram conduzidos utilizando a bentonita B1 como catalisador, conforme as condições experimentais detalhadas no item 5.10 deste trabalho.

Figura 12. Valores do índice de acidez e respectivos percentuais de conversão dos óleos em ésteres etílicos e metílicos após as reações de TES na presença da bentonita B1.



Os produtos obtidos a 180°C por 60 min não atenderam aos padrões exigidos pela legislação brasileira (RANP nº 45/2014 – NBR 15764) e europeia (EN 14214), que requerem um mínimo 96,5% de éster em massa, impossibilitando sua classificação como biodiesel. Os resultados indicam que a bentonita B1, em sua forma natural, não pode ser considerada um catalisador ativo devido sua composição e estrutura cristalina.

Estudos mostram que, para que um argilomineral apresente propriedades catalíticas, é necessário realizar modificações controladas em sua estrutura cristalina. O tratamento com ácidos inorgânicos, como o clorídrico (HCl) ou sulfúrico (H2SO4), é um dos métodos mais comuns, provocando alterações morfológicas significativas. Essas mudanças incluem a desorientação e separação das arestas das camadas 2:1 lamelares, formando uma estrutura em leque aberto, enquanto o centro do cristal permanece inalterado, preservando a distância interplanar original. Além disso, os cátions trocáveis originais são substituídos por Al3+ e H+ hidratados, resultando em um aumento da área superficial e do volume dos poros, tornando-os mais acessíveis a líquidos e gases (Takase *et al.*, 2023; He *et al.*, 2024). Portanto, para que a bentonita B1 possa ser utilizada como um catalisador natural, é imprescindível realizar modificações em sua estrutura. No entanto, ela pode servir como uma excelente matriz hospedeira (suporte catalítico) para óxidos cataliticamente ativos, devido à sua área superficial específica.

7. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos indicam que o processo de beneficiamento aplicado à bentonita B1 não provocou alterações significativas em sua estrutura cristalina, conforme evidenciado pelo difratograma de raios X. As micrografias corroboram essa observação, mostrando que a morfologia da bentonita permanece inalterada, com a presença de aglomerados de pequenas placas dispostas em camadas, característica típica de materiais esmectíticos. Além disso, o mapeamento por EDS identificou os elementos constitutivos da bentonita, reforçando a sua integridade estrutural.

No entanto, ao investigar a aplicação da bentonita B1 como catalisador nas reações simultâneas de transesterificação-esterificação etílica e metílica dos óleos de algodão, girassol, canola, soja e milho, os resultados foram insatisfatórios. As baixas conversões dos óleos em biodiesel sugerem que a bentonita B1, embora promissora como suporte catalítico cerâmico (S_{BET} = 77,8 $m^2.g^{-1}$), não se comporta como um catalisador ativo nas condições testadas. Essa limitação pode ser atribuída à sua natureza química e física, que pode não ser adequada para facilitar as reações desejadas de forma eficiente. Logo, os resultados ressaltam a importância de modificar a bentonita B1 para potencializar sua atividade catalítica.

REFERÊNCIAS

[1] SALAH, B.; S. GABER, M.; KANDIL, A. H. T. The removal of uranium and thorium from their aqueous solutions by 8-hydroxyquinoline immobilized bentonite. **Minerals**, v. 9, n. 10, p. 626, 2019.

[2] ABREU, S. F. Recursos Minerais do Brasil. 2a edição. **Editora Edgard Blücher**, 1973.

[3] AGUSTIAN, E.; JUWONO, A. L.; RINALDI, N.; DWIATMOKO, A. A. Pillaring of bentonite clay with Zr, Ti, and Ti/Zr by ultrasonic technique for biodiesel production. **South African Journal of Chemical Engineering,** v. 45, n. 1, p. 228-239, 2023.

[4] AHMED, A.; AHMED, W. A. A.; MOUMENE, T.; BELARBI, E. H.; BAETEN, V.; BRESSON, S. HTS/FTIR investigations in the spectral range 4000–600 cm− 1 and BET method of specific surface area of various montmorillonite clays modified by monocationic and dicationic imidazolium ionic liquids. **Chemical Physics,** v. 598, p. 112844, 2025.

[5] ALKALLAS, F. H.; AL-AHMADI, A. N.; SALEM, A.; MWAFY, E. A.; ELSHARKAWY, W. B.; TRABELSI, A. B. G.; MOTAWEA, M. M.; ALSHAMMARY, A. J.; NAFEE, S. S.; MOSTAFA, A. M. Influence of Al_2O_3 nanoparticles on the structural, optical, and electrical properties of PVC/PS nanocomposite for use in optoelectronic devices. **Surfaces and Interfaces,** v. 51, p. 104651, 2024.

[6] BADSHAH, S. Híbridos inorgânico-orgânicos nanoestruturados de sílica mesoporosa e filossilicatos-energética da remoção de cátions na interface sólido/líquido. 2011.

[7] BERGAYA, F.; LAGALY, G. **Handbook of clay science**. Newnes, 2013. ISBN 0080993710.

[8] BHATTACHARYYA, K. G.; GUPTA, S. S. Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: a review. **Advances in Colloid and Interface Science,** v. 140, n. 2, p. 114-131, 2008.

[9] BOUSSEN, S.; SGHAIER, D.; CHAABANI, F.; JAMOUSSI, B.; BENNOUR, A. Characteristics and industrial application of the Lower Cretaceous clay deposits (Bouhedma Formation), Southeast Tunisia: Potential use for the manufacturing of ceramic tiles and bricks. **Applied Clay Science,** v. 123, p. 210-221, 2016.

[10] BRIGATTI, M. F.; GALAN, E.; THENG, B. K. G. Structure and mineralogy of clay minerals. In: (Ed.). **Developments in clay science**: Elsevier, v.5, 2013. p. 21-81. ISBN 1572-4352.

[11] BRITO, I. P.; ALMEIDA, E. P.; NEVES, G. A.; MENEZES, R. R.; SILVA, V. J.; SANTANA, L. N. L. Avaliação de novos depósitos de argilas do Estado da Paraíba visando sua aplicação como matérias-primas cerâmicas. **Cerâmica,** v. 61, n. 360, p. 391-398, 2015.

[12] BUYONDO, K. A.; KASEDDE, H.; KIRABIRA, J. B. A comprehensive review on kaolin as pigment for paint and coating: Recent trends of chemical-based paints, their environmental impacts and regulation. **Case Studies in Chemical and Environmental Engineering,** v. 6, p. 100244, 2022.

[13] DAS CHAGAS OLIVEIRA, F.; SOUSA, R. M. L.; SILVA, P. F.; LOPES, P. D.; LEITE, R. C.; DE FÁTIMA SALGADO, M.; DA PAZ, G. M.; SOARES, R. A. L. Caracterização de Materiais: A Termodinâmica e suas aplicações no estudo da análise térmica de argilas. **Research, Society and Development,** v. 10, n. 2, p. e6510212284-e6510212284, 2021.

[14] DE PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. V. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. **Cerâmica,** v. 54, p. 213-226, 2008.

[15] DE SOUZA, S. P. L.; MARQUES, M. R. D. C.; MATTOS, M. Desenvolvimento sustentável e pensamento complexo: estudo de caso: o uso de argilas como catalisadores. **Química Nova,** v. 35, p. 1891-1894, 2012.

[16] EBRAHIMI, A.; HAGHIGHI, M.; GHASEMI, I.; BEKHRADINASSAB, E. Design of highly recoverable clay-foundation composite of plasma-treated Co3O4/Kaolin to produce biodiesel from low-cost oil. **Fuel,** v. 366, p. 131267, 2024.

[17] FARIAS, A. F. F. Bentonitas modificadas com óxidos metálicos de Zn, Ce ou Cu aplicadas para a produção de biodiesel. 2016.

[18] GUGGENHEIM, S.; MARTIN, R. T. Definition of clay and clay mineral: joint report of the AIPEA nomenclature and CMS nomenclature committees. **Clays and clay minerals,** v. 43, n. 2, p. 255-256, 1995.

[19] HAO, S.-Q. Bentonite clay modification and the application in low solid phase drilling fluids for marine hydrate-bearing formation. **Applied Clay Science,** v. 250, p. 107285, 2024.

[20] HE, L.; CHEN, L.; NIE, Y.; HE, M.; WU, G.; LI, Y.; TIAN, H.; ZHANG, H. A practical approach for enhanced biodiesel production using organic modified montmorillonites as efficient heterogeneous hybrid catalysts. **Green Chemistry,** v. 26, n. 10, p. 5954-5965, 2024.

[21] HUSEYNOV, E. M.; HUSEYNOVA, E. A. Infrared spectroscopy of nanocrystalline anatase (TiO2) particles under the neutron irradiation. **Optical Materials,** v. 144, p. 114351, 2023.

[22] JORDANOVA, N.; JORDANOVA, D.; LESIGYARSKI, D.; KOSTADINOVA-AVRAMOVA, M. Imprints of paleo-environmental conditions and human activities in mineral magnetic properties of fired clay remains from Neolithic houses. **Journal of Archaeological Science: Reports,** v. 33, p. 102473, 2020.

[23] KANAGARAJ, B.; ANAND, N.; ALENGARAM, U. J.; RAJ, R. S.; KARTHICK, S. Limestone calcined clay cement (LC3): A sustainable solution for mitigating environmental impact in the construction sector. **Resources, Conservation & Recycling Advances,** v. 21, p. 200197, 2024.

[24] KE, X.; WU, Z.; LIN, J.; WANG, F.; LI, P.; XU, R.; YANG, M.; HAN, L.; ZHANG, D. A rapid analytical method for the specific surface area of amorphous sio2 based on X-Ray diffraction. **Journal of Non-Crystalline Solids,** v. 531, p. 119841, 2020.

[25] LEITE, S. Q. M.; DIEGUEZ, L. C.; SAN GIL, R. A. S.; MENEZES, S. Pilarização de esmectita brasileira para fins catalíticos. Emprego de argila pilarizada na alquilação de benzeno com 1-dodeceno. **Química Nova,** v. 23, p. 149-154, 2000.

[26] LI, Y.; LIU, J. R.; JIA, S. Y.; GUO, J. W.; ZHUO, J.; NA, P. TiO_2 pillared montmorillonite as a photoactive adsorbent of arsenic under UV irradiation. **Chemical Engineering Journal,** v. 191, p. 66-74, 2012.

[27] MOUSA, M.; EVANS, N. D.; OREFFO, R. O. C.; DAWSON, J. I. Clay nanoparticles for regenerative medicine and biomaterial design: A review of clay bioactivity. **Biomaterials,** v. 159, p. 204-214, 2018.

[28] NAIJIAN, F.; RUDI, H.; RESALATI, H.; TORSHIZI, H. J. Application of bio-based modified kaolin clay engineered as papermaking additive for improving the properties of filled recycled papers. **Applied Clay Science,** v. 182, p. 105258, 2019.

[29] REED, J. S. Principles of ceramics processing. 1995.

[30] ROSSETTO, E.; BERALDIN, R.; PENHA, F. G.; PERGHER, S. B. C. Caracterização de argilas bentonitas e diatomitas e sua aplicação como adsorventes. **Química Nova,** v. 32, p. 2064-2067, 2009.

[31] SALES, H. B.; OLIVEIRA, M. S.; SILVA, A. L.; PEREIRA, H. L.; COSTA, A.; ALVES, M. C. F. Utilization of ornamental rock waste as a catalytic support for α-MoO_3 in biodiesel production. **Scientific Reports,** v. 15, n. 1, p. 19152, 2025.

[32] SALSABILA, R. A.; EDIATI, R.; FANSURI, H.; BURHAN, R. Y. P. Fabrication of bentonite/ZIF-8 composites for photocatalytic removal of congo red in water. **Case Studies in Chemical and Environmental Engineering,** v. 10, p. 100985, 2024.

[33] SANTOS, P. S. Ciência e tecnologia de argilas, Vol. 1, Edgard Blücher, S. **Paulo, SP,** v. 66, 1989.

[34] SHENOY, S.; FARAHAT, M. M.; CHUAICHAM, C.; SEKAR, K.; RAMASAMY, B.; SASAKI, K. Mixed-phase Fe_2O_3 derived from natural hematite ores/C3N4 Z-scheme photocatalyst for ofloxacin removal. **Catalysts,** v. 13, n. 5, p. 792, 2023.

[35] SILVA, L. C. A. D. Argilas modificadas para uso como catalisadores heterogêneos em reações de transesterificação: efeito da composição química das argilas. 2013.

[36] TAKASE, M.; KIPKOECH, R.; MILLER, D. L.; BUAMI, E. K. Optimisation of the reaction conditions for biodiesel from Parkia biglobosa oil via transesterification with heterogeneous clay base catalyst. **Fuel Communications,** v. 15, p. 100089, 2023.

[37] TEIXEIRA-NETO, É.; TEIXEIRA-NETO, Â. A. Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. **Química Nova,** v. 32, p. 809-817, 2009.

[38] TEMA, E.; FERRARA, E. Magnetic measurements as indicator of the equivalent firing temperature of ancient baked clays: New results, limits and cautions. **Journal of Cultural Heritage,** v. 35, p. 64-75, 2019.

[39] ULAKPA, W. C.; ULAKPA, R. O. E.; EYANKWARE, E. O.; EGWUNYENGA, M. C. Statistical optimization of biodiesel synthesis from waste cooking oil using NaOH/bentonite impregnated catalyst. **Cleaner Waste Systems,** v. 3, p. 100049, 2022.

[40] XU, W.-F.; NIU, P.-Y.; GUO, H.-Q.; JIA, L.-T.; LI, D.-B. Study on the performance of platinum and tungsten bifunctional catalyst supported on Al_2O_3 in the hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol. **Journal of Fuel Chemistry and Technology,** v. 49, n. 9, p. 1270-1280, 2021.

Capítulo 7

Aperfeiçoamento do método de síntese de peneiras moleculares silicoaluminofosfáticas do tipo SAPO-5

Thaise Gomes Pereira
Adalício Uzeda Antunes Júnior
Rucilana Patrícia Bezerra Cabral
Kleberson Ricardo de Oliveira Pereira

Resumo: Em virtude da demanda por tecnologias cada vez mais flexíveis, que permitam processar petróleo de diversas procedências e cargas cada vez mais pesadas, a indústria do refino voltou-se para os processos de hidrocraqueamento catalítico (HCC) que fornecem combustíveis básicos e leves atendendo as exigências da sociedade atual. Com isso, existe o interesse pelo desenvolvimento de catalisadores que possam operar, com eficiência, em condições severas (alta temperatura e pressão), que são exigidas para catalisadores de HCC. Dentre os catalisadores para HCC, os silicoaluminofosfatos (SAPO's) têm considerável potencial de uso como catalisadores ácidos industriais. Porém, na síntese destes catalisadores, são utilizados longos tempos de síntese (em torno de 24 a 30h). Diante disso, o objetivo deste trabalho foi diminuir o tempo de preparação destes catalisadores, obtendo materiais com características idênticas aos convencionalmente preparados. A partir dos resultados obtidos verificou-se que o suporte SAPO-5 foi obtido com tempo de síntese inferior ao proposto pela literatura. Constatou-se ainda que a cristalinidade do material foi reduzida após a impregnação dos metais e que o suporte obtido com tempo de cristalização de 12 horas foi o que obteve menos alterações.

Palavras-chave: Tempo de Cristalização; Silicoaluminofosfato; Caracterização.

1. INTRODUÇÃO

A catálise provocou uma revolução na indústria, que começou em 1930 com substituição do carvão pelo petróleo, e é responsável por cerca de 85% de todos os processos industriais petroquímicos e químicos nas grandes indústrias (Ciola, 1981). A nível nacional, cada vez mais, vem mostrando sua importância, não só na área petroquímica, como também na indústria do refino de petróleo (Dupont, 2002).

Os processos de hidrorrefino (HDR) figuram entre os mais importantes da indústria de refino e podem ser definidos como um conjunto de processos nos quais frações de petróleo são tratadas com hidrogênio, na presença de um catalisador adequado. Quando o objetivo do processo é a melhoria na qualidade de produtos, através da remoção de componentes indesejáveis (compostos sulfurados, nitrogenados, oxigenados, metálicos, hidrocarbonetos aromáticos e olefinas), ele é denominado de hidrotratamento (HDT). Quando o objetivo é a conversão de frações hidrocarbônicas pesadas, como gasóleos e resíduos do petróleo, em frações de menor peso molecular e maior valor agregado, como o óleo diesel e a nafta, o processo é denominado de hidroconversão ou hidrocraqueamento (Silva et al, 1998).

A maioria dos catalisadores de hidrocraqueamento possui três componentes facilmente distinguíveis: componente ativo, promotor e suporte. A função de craquear é devido ao suporte, em que o craqueamento acontece nos sítios ácidos. A principal função do suporte é manter uma alta área superficial para o componente ativo e gerar acidez. A função hidrogenante surge a partir do componente ativo e promotor sulfetados. São também responsáveis pelas reações principais, saturam aromáticos, olefinas formados no craqueamento e protegem o catalisador de envenenamento de coque (Alsobaai et al, 2007).

Os silicoaluminofosfatos (SAPO's) têm considerável potencial de uso como suportes de catalisadores ácidos industriais. Eles têm sido eficazes na isomerização de n-alcanos, na produção do p-xileno, na oligomerização e na isomerização de olefinas, na conversão do metanol em olefinas leves e na alquilação dos compostos aromáticos. Para reações que requerem catalisadores ácidos, é vantajosa a síntese dos SAPO's com altos teores de sílica para aumentar o número dos sítios ácidos. Entretanto, devido à baixa cristalinidade e à formação de grandes ilhas de silício, resultante da concentração elevada da sílica no gel, o teor da sílica nos SAPOs deve ser limitado. Por outro lado, a incorporação insuficiente e não específica da sílica também resulta numa baixa cristalinidade (Seelan; Sinha, 2004).

A síntese de aluminofosfatos com alto grau de pureza e cristalinidade encontra-se grandemente influenciada pelos diferentes parâmetros de síntese: agitação, composição da mistura reacional, envelhecimento da mistura reacional, natureza dos reagentes, pH, temperatura de cristalização e tempo de cristalização (Martens et al, 1989). Esta síntese é feita por aquecimento gradual da mistura reacional e utiliza como direcionador a dipropilamina, obtendo-se um material de alta cristalinidade em poucas horas. Têm sido usados com sucesso fontes de silício tais como, sílica sol e sílica fumê. Silicatos alcalinos devem ser evitados uma vez que prejudicam a incorporação de silício. A fonte de fósforo mais utilizada é o ácido fosfórico, H_3PO_4. Com relação à fonte de alumínio é mais usado o isopropóxido de alumínio e a Pseudo-Bohemita Al_2O_3 74,6%.

Diversos estudos (Shufang et al, 2010; Elangovan et al, 2005; Kumar et al, 2005; Eswaramoorthi; Lingappan, 2004) têm sido realizados na síntese deste catalisador. Mesmo sendo dito que se obtém um material de alta cristalinidade em poucas horas,

verifica-se que na síntese do SAPO-5 são utilizados longos tempos de cristalização, nos estudos citados, observa-se que foram utilizados tempos de cristalização de 24 horas e alguns chegaram a 6 dias.

O tempo de síntese influencia de forma crítica a cristalinidade do material final. Um tempo de cristalização muito curto pode não ser suficiente para a conversão completa de precursores amorfos em cristais bem definidos, enquanto um tempo excessivo pode levar à degradação da estrutura desejada (Fu et al, 2023). Experimentos desenvolvidos por Agliullin et al (2023), com peneiras moleculares silicoaluminofosfáticas demonstraram que estender o tempo de cristalização pode resultar na formação de fases densas e não porosas indesejadas. Portanto, a duração precisa é fundamental para garantir que a estrutura de canais unidimensionais e a cristalinidade da topologia AFI sejam mantidas.

Dessa forma, este trabalho teve como objetivo principal desenvolver catalisadores do tipo SAPO-5 (material de caráter ácido que quebra as moléculas no processo de hidrocraqueamento) impregnados com Níquel e o Molibdênio (metais com função hidrogenante/desidrogenante), propondo uma nova metodologia que diminua o tempo de obtenção destes materiais, sem comprometer as características dos mesmos.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Nesta seção, reúnem-se os principais conceitos e teorias relacionados aos catalisadores silicoaluminofosfáticos e seus principais usos, a partir de uma análise crítica da literatura especializada. Busca-se, assim, não apenas apresentar definições e abordagens consolidadas, mas também evidenciar o conhecimento do assunto e perspectivas de investigação que justificam a realização deste trabalho, estabelecendo uma conexão consistente entre o referencial teórico e os objetivos propostos.

2.1 REFINO DE PETRÓLEO

Os processos de refino podem ser divididos em três classes:

- Separação física;
- Transformação química;
- Purificação.

A destilação, extração de solventes, cristalização por resfriamento, filtração e absorção estão compreendidas nos processos de separação física (Oxford, 2005).

Os processos de transformação química podem ter um dos seguintes objetivos: decompor, ou craquear, grandes moléculas de hidrocarbonetos em outras menores; polimerizar ou unir pequenas moléculas de uma substância para formar outras maiores; e reorganizar a estrutura molecular.

O craqueamento do óleo cru é historicamente o mais importante. No século XIX era utilizado para duplicar a quantidade de querosene que se extraía do petróleo. Com o advento do automóvel, aumentou-se a demanda por gasolina, e o craqueamento passou a ser usado como meio de elevar a produção desse combustível. Pelo processo Burton, aquece-se a matéria-prima a cerca de 500°C sob pressão e obtém-se gasolina.

Descobriu-se depois que a gasolina assim obtida era de melhor qualidade. Na sequência, foi descoberto o craqueamento catalítico, pelo qual, catalisadores como alumina, bentonita e sílica facilitavam o craqueamento das moléculas.

O terceiro tipo de processo químico é aquele que altera a estrutura das moléculas de hidrocarbonetos, a fim de aumentar o poder de combustão do produto. Em meados do século XX, as pesquisas orientaram-se, principalmente nos Estados Unidos, para apurar a qualidade da gasolina, o que foi conseguido não só com o desenvolvimento de novos processos de refinação, mas também com a introdução de um aditivo, o chumbo tetraetila. Mais tarde, porém, os compostos de chumbo foram retirados da mistura em muitos países por serem altamente poluentes.

Este último tipo compreende aqueles que purificam os produtos. Há no óleo cru e nos produtos de petróleo, muitos elementos contaminantes, principalmente enxofre, que lhe conferem propriedades indesejáveis. Vários processos foram criados para neutralizá-los ou removê-los. Por meio da hidrogenação - processo desenvolvido por técnicos alemães para a transformação do carvão em gasolina - as frações do petróleo são submetidas a altas pressões de hidrogênio e a temperaturas entre 26° e 538°C, em presença de catalisadores (Oxford, 2005).

2.2 HIDRORREFINO

Os processos de hidrorrefino (HDR) figuram entre os mais importantes da indústria de refino do petróleo. Eles podem ser definidos como um conjunto de processos nos quais frações de petróleo são tratadas com hidrogênio, na presença de um catalisador adequado. Quando o objetivo do processo é a melhoria de qualidade de produtos, através da remoção de componentes indesejáveis (compostos sulfurados, nitrogenados, oxigenados, metálicos, hidrocarbonetos aromáticos e olefinas), ele é denominado de hidrotratamento (HDT). Quando o objetivo é a conversão de frações hidrocarbônicas pesadas, como gasóleos e resíduos do petróleo, em frações de menor peso molecular e maior valor agregado, como o óleo diesel e a nafta, o processo é denominado de hidroconversão ou hidrocraqueamento (HCC) (Silva et al., 1998).

Os gasóleos oriundos dos petróleos da Bacia de Campos (Lima e Belato, 2002), têm características peculiares bem distintas (alto teor de nitrogenados, elevada acidez naftênica e baixo teor de sulfurados) daqueles provenientes de petróleos árabes, já conhecidos mundialmente. Neste sentido, a pesquisa em processos de hidrorrefino (HDR), mais especificamente o processo de hidrocraqueamento torna-se fundamental no que diz respeito às características do petróleo nacional, onde cada vez mais se processa cargas pesadas.

Os catalisadores do tipo SAPO-5 (estrutura AFI) têm emergido como materiais promissores no hidrorrefino de petróleo, sobretudo quando empregados como fase ácida em sistemas bifuncionais contendo metais ativos. Sua estrutura microporosa com canais de 12 membros (~7,3 Å) favorece a difusão de moléculas relativamente grandes, típicas de frações pesadas, enquanto sua acidez moderada contribui para reações de hidrocraqueamento leve e hidroisomerização com menor propensão à formação de coque em comparação a zeólitas mais ácidas. Estudos demonstram que a incorporação de SAPO-5 em catalisadores de hidrotratamento pode melhorar a acessibilidade aos sítios metálicos e promover maior eficiência em processos como hidrodessulfurização e

hidrodenitrogenação, especialmente quando associada a estruturas hierárquicas que minimizam limitações difusionais (Vorobyeva et al, 2023; Ostrowski et al, 2023).

A relevância do SAPO-5 no contexto do hidrorrefino está diretamente relacionada à sua capacidade de equilibrar atividade catalítica e sua acidez permite reduzir a desativação por coque. Assim, o desenvolvimento de catalisadores baseados em SAPO-5 representa uma estratégia relevante para atender às exigências de eficiência, seletividade e sustentabilidade na indústria de refino.

2.3. SAPO-5

O SAPO-5 pertence à família de silicoaluminofosfato, é um material cristalino e microporoso de poro grande, com excelente estabilidade térmica e hidrotérmica, e a sua acidez alcança valores intermediários entre os da zeólita e dos AlPO's (Wilson et al, 1982).

De acordo com Flanigen et al. (1982), os SAPO's exibem uma excelente estabilidade térmica e hidrotérmica. As temperaturas de remoção dos direcionadores encontram-se entre 400-600°C, ficando o volume dos poros livres para adsorção ou catálise. Estes materiais não modificam a sua estrutura após exposição a temperaturas de 1000°C em ar seco e 600°C na presença de 20% de vapor de água.

A estrutura cristalina do silicoaluminofosfato (SAPO-5) com estrutura AFI (Figura 1) apresenta simetria hexagonal com parâmetros de cela unitária a = 13,73Å e c = 8,4Å, sendo que a sua cela unitária possui 24 tetraedros. O difratograma de raios-X característico da estrutura AFI é apresentado na Figura 2, indicando os índices de Miller dos planos cristalográficos da sua estrutura.

Figura 1. Estrutura do SAPO-5 vista ao longo do eixo [010]. Fonte: IZA-SC.

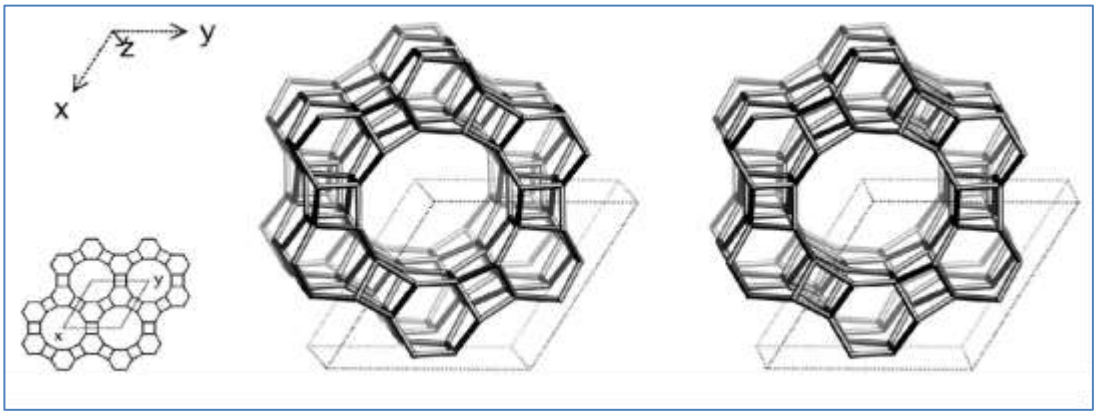
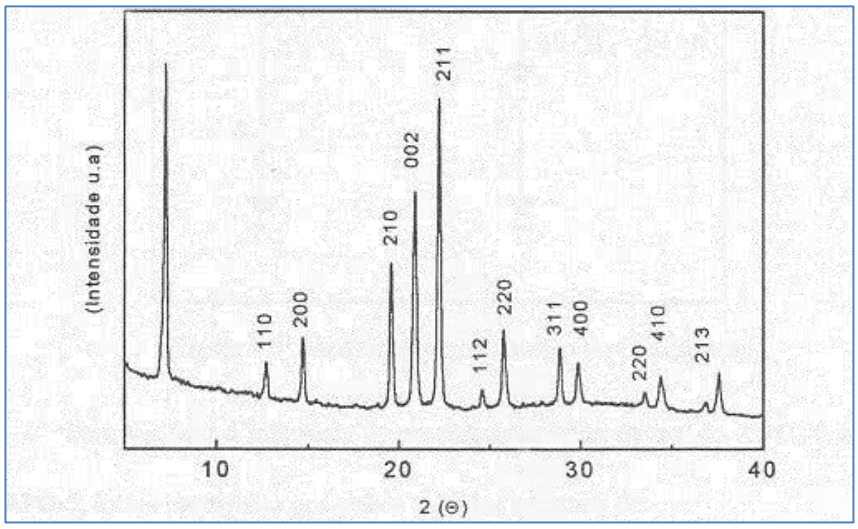


Figura 2. Difratograma de raios-X da amostra padrão do SAPO-5. Fonte: Urbina (1997).



3. MATERIAL E MÉTODOS

A metodologia adotada neste estudo foi delineada com o propósito de assegurar rigor científico, coerência com os objetivos propostos e confiabilidade na obtenção e análise dos resultados. Nesse contexto, foram definidos os procedimentos utilizados, contemplando desde a Fase I da pesquisa, que se iniciou com a síntese dos suportes, a Fase II, com a impregnação dos metais selecionados, até a Fase III, com as caracterizações dos catalisadores obtidos, ilustrativamente apresentado na Figura 3.

Figura 3. Fases da pesquisa desenvolvida.

Assim, esta seção descreve de forma detalhada o percurso metodológico empregado, incluindo os métodos, bem como as condições sob as quais o estudo foi conduzido.

3.1. FASE EXPERIMENTAL I - PREPARAÇÃO DO SUPORTE SAPO-5

3.1.1. REAGENTES UTILIZADOS

Na preparação do suporte SAPO-5 foram utilizados os seguintes reagentes: Ácido Fosfórico (85 %, Merck); Hexadeciltrimetilamônio Brometo (Merch); Hexanol-1 (Merch); Pseudobohemita (cedida por empresa do setor); Tetraetilortossilicato - TEOS (98 %, Aldrich) e Trietilamina (Vetec).

3.1.2. METODOLOGIA

A síntese do SAPO-5 foi realizada usando-se o meio-bifásico, baseado na metodologia de Urbina (1997). O suporte foi sintetizado com tempos de 24, 20, 18, 16 e 12 horas.

Inicialmente adicionou-se 23,54 g de pseudobohemita a 101,45 ml de água deionizada, e esta mistura foi posta em agitação até homogeneização em Becker de teflon. Após a homogeneização da solução adicionou-se 20,34 g de ácido fosfórico e manteve-se a solução geral em agitação por duas horas. Em seguida foram adicionados 29,57 ml de trietilamina (direcionador que é responsável pela geometria do SAPO-5), deixando a solução por mais duas horas em agitação. Ao fim desse tempo, preparou-se uma nova solução composta por 4,04 g de CTMABr, 24,03 ml de TEOS e 84,50 ml de hexanol-1, e então, esta foi adicionada à solução inicial, deixando por mais duas horas em agitação. Concluído o tempo de agitação (total de 6 horas), o gel foi dividido em autoclaves e colocado em estufa a 170 °C, por 24, 20, 18, 16 e 12 horas.

Após o tempo de síntese, as autoclaves foram retiradas da estufa e resfriadas, o material foi filtrado e recebeu lavagens sucessivas com água destilada, para retirada do excesso de direcionador. O material lavado foi transferido para vidro de relógio e colocado em uma estufa a 70 °C por 16 horas para secagem.

3.1.3. TRATAMENTO TÉRMICO

O produto passou pelo processo de calcinação para se obter a forma ácida e eliminar o direcionador. A calcinação se deu em duas etapas:

- Etapa 1: Taxa de aquecimento de 10 °C/min, a partir da temperatura ambiente até 450°C. Numa constante temperatura de 450 °C permaneceu sob fluxo de nitrogênio com vazão de 100 ml/min durante uma hora.
- Etapa 2: Após a primeira etapa de aquecimento, substituiu-se o gás nitrogênio por ar sintético à mesma vazão. Aumentou-se a temperatura, com a mesma taxa de aquecimento, até atingir 550°C, e prosseguiu por 8 horas.

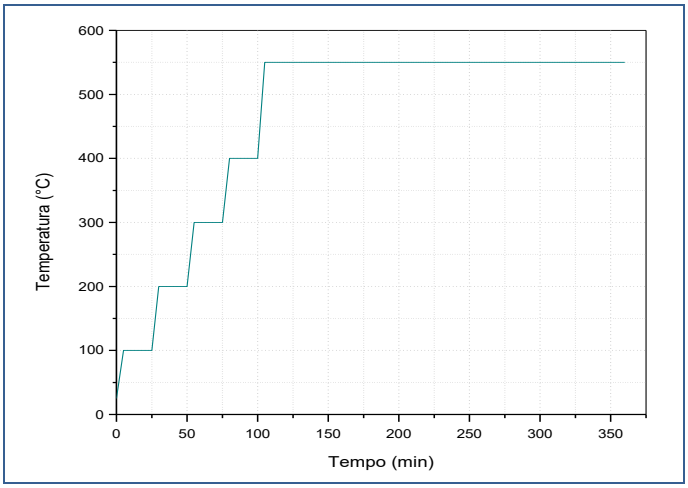
3.2. FASE EXPERIMENTAL II - IMPREGNAÇÃO DOS ÓXIDOS METÁLICOS

A metodologia utilizada para a impregnação dos óxidos metálicos foi baseada nos estudos realizados por Ribeiro (2009). Inicialmente o óxido de molibdênio e o suporte de SAPO-5 calcinado foram secos em estufa a 110°C por 12 horas. A impregnação foi realizada por dispersão física, onde em um almofariz, com o auxílio de pistilo, foi realizada a dispersão do óxido sobre o suporte por cerca de 1 hora. As quantidades de reagentes

utilizados foram calculadas para que o catalisador final apresentasse 8% em massa de MoO_3.

Posteriormente, o material foi calcinado por 6 horas, obedecendo à rampa de calcinação apresentada na Figura 4.

Figura 4. Rampa de calcinação do material impregnado com MoO_3.



A partir do material impregnado com molibdênio, foi realizada a impregnação com o NiO, por via úmida, onde foi utilizado como fonte de níquel, o nitrato de níquel ($Ni(NO_3)_2.6H_2O$). Na realização desse processo primeiramente determinou-se o volume poroso do SAPO-5, sendo este calculado pela quantidade de água adsorvida pelo suporte. Em seguida, preparou-se uma solução de nitrato de níquel dissolvido em água deionizada, e com uma bureta, a solução foi gotejada lentamente sobre o suporte, de modo que o níquel permanecesse bem disperso. Após a impregnação, o material foi seco em estufa, obedecendo à ordem da Tabela 1. Os cálculos foram realizados de forma que no final fosse obtido catalisador com 1% em massa de óxido de níquel.

Tabela 1. Ordem de secagem do material impregnado.

Temperatura (°C)	Tempo (horas)
65	2
85	2
110	24

Após seco, o material passou pela mesma rota de calcinação realizada na impregnação do óxido de molibdênio. Assim, obtiveram-se cinco catalisadores nomeados da seguinte forma:

- NiMoSC_12 – SAPO-5 com tempo de cristalização de 12 horas impregnado com 1% de NiO e 8% de MoO_3.
- NiMoSC_16 – SAPO-5 com tempo de cristalização de 16 horas impregnado com 1% de NiO e 8% de MoO_3.

- NiMoSC_18 – SAPO-5 com tempo de cristalização de 18 horas impregnado com 1% de NiO e 8% de MoO_3.
- NiMoSC_20 – SAPO-5 com tempo de cristalização de 20 horas impregnado com 1% de NiO e 8% de MoO_3.
- NiMoSC_24 – SAPO-5 com tempo de cristalização de 24 horas impregnado com 1% de NiO e 8% de MoO_3.

3.3. FASE EXPERIMENTAL III - CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

3.3.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

A análise por difração de raios X, aplicada na caracterização de sólidos, cumpre o importante papel de informar sobre a estrutura e as fases cristalinas numa amostra. Esta técnica foi utilizada para verificar alterações na cristalinidade dos suportes antes e após a introdução dos óxidos metálicos. A análise foi realizada no Laboratório de Caracterização de Materiais da UFCG. Foi utilizado um equipamento da marca Shimadzu, modelo XRD 600 com fonte de radiação CuKα, com varredura de 2θ = 5 a 40°.

3.3.2. ESPECTROSCOPIA DE RAIOS-X POR ENERGIA DISPERSIVA (EDX)

A análise de EDX é responsável pela caracterização semi-quantitativa da composição química do material. O equipamento utilizado foi o modelo EDX – 720 Energy dispersive X– Ray spectrometer da Shimadzu. As amostras na forma de pó foram inicialmente prensadas a 10 toneladas e em seguida colocadas em estufa a 100°C por 24 horas para a perda de umidade. No espectrômetro foram submetidas a vácuo. A tensão de operação foi de 15KV e a corrente de 100μA. A análise foi realizada no Laboratório de Caracterização de Materiais da UFCG.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os difratogramas de raios X dos suportes não calcinados, com tempo de síntese de 24, 20, 18, 16 e 12 horas são apresentados nas Figuras 5a, 6a, 7a, 8a e 9a, respectivamente. Nas Figuras 5b, 6b, 7b, 8b e 9b, concomitantemente, encontram-se os difratogramas de raios-X dos suportes calcinados.

Figura 5. Difratogramas de Raios-X do suporte SAPO-5 com síntese de 24 horas. Em (a) observa-se o DRX da amostra não-calcinada e em (b) da amostra calcinada.

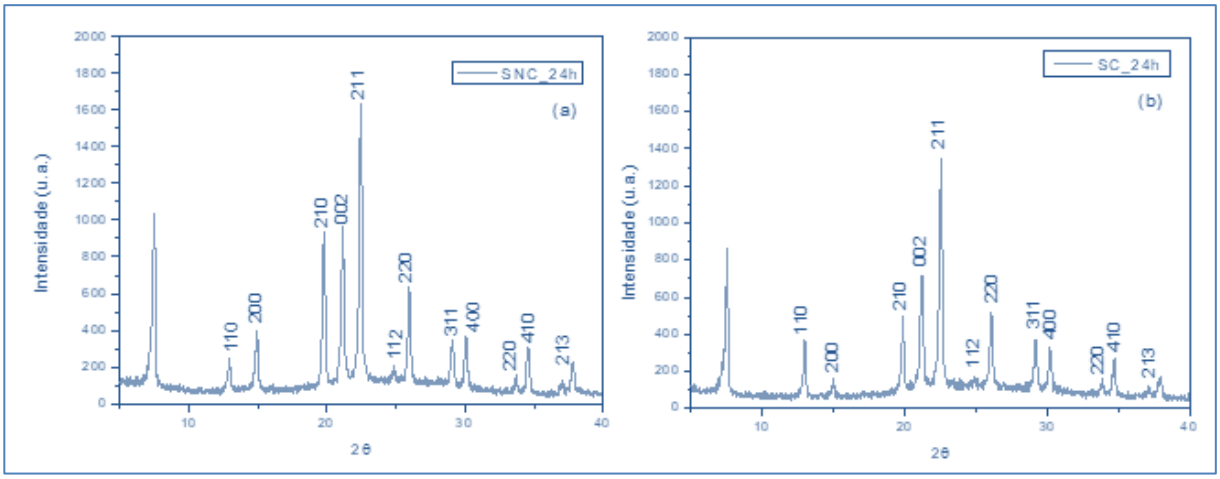


Figura 6. Difratogramas de Raios-X do suporte SAPO-5 com síntese de 20 horas. Em (a) observa-se o DRX da amostra não-calcinada e em (b) da amostra calcinada.

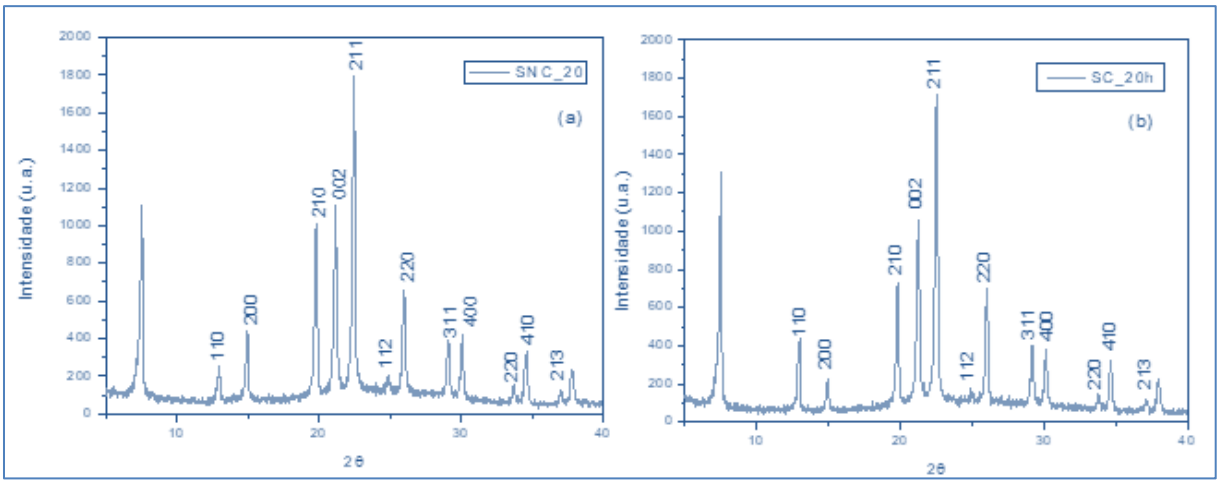


Figura 7. Difratogramas de Raios-X do suporte SAPO-5 com síntese de 18 horas. Em (a) observa-se o DRX da amostra não-calcinada e em (b) da amostra calcinada.

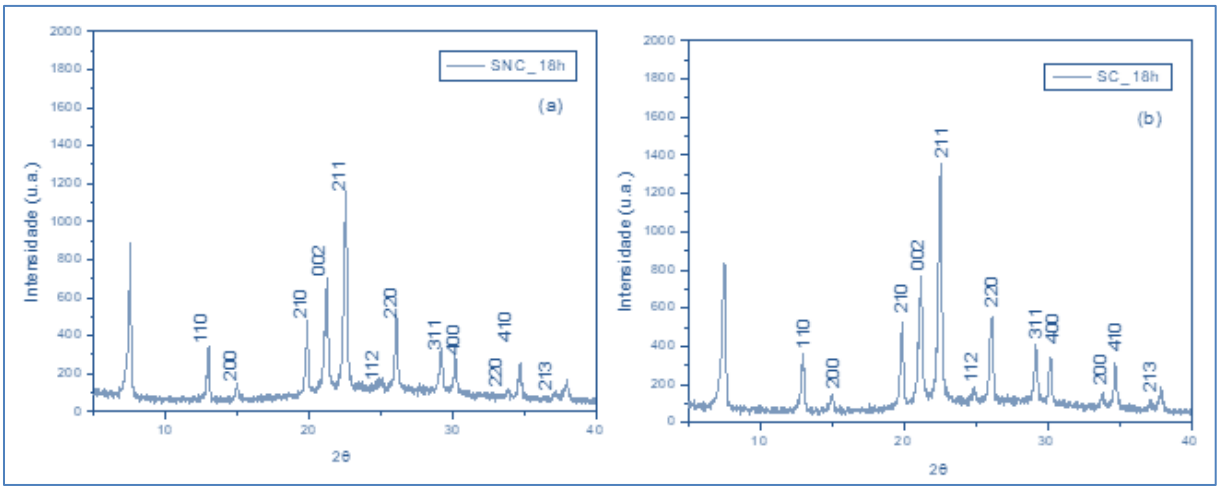


Figura 8. Difratogramas de Raios-X do suporte SAPO-5 com síntese de 16 horas. Em (a) observa-se o DRX da amostra não-calcinada e em (b) da amostra calcinada.

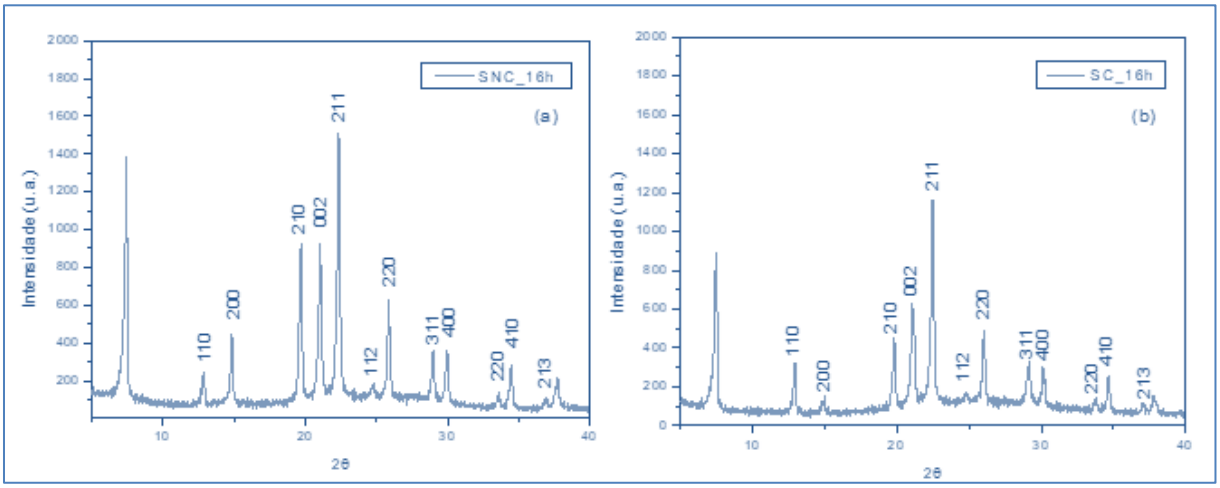
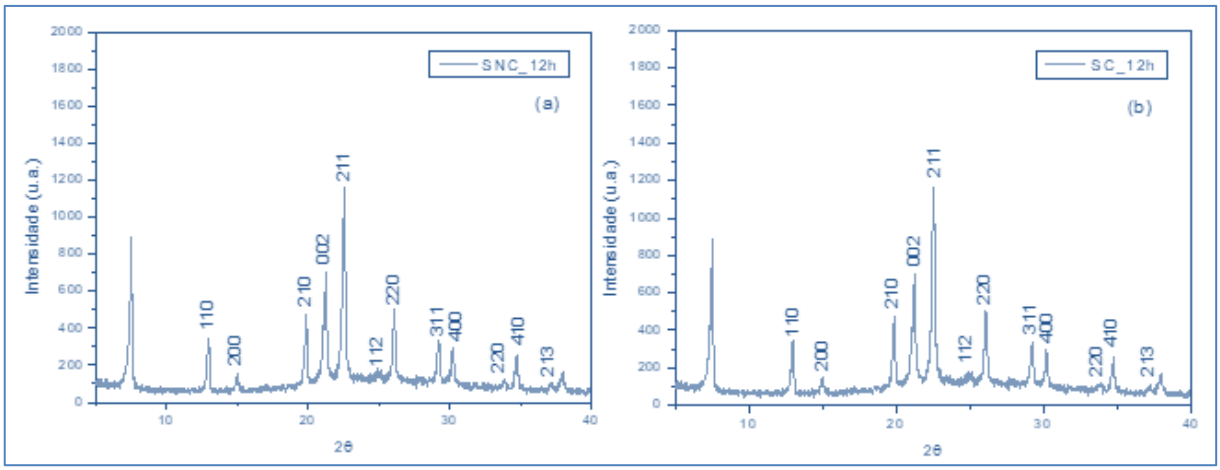


Figura 9. Difratogramas de Raios-X do suporte SAPO-5 com síntese de 12 horas. Em (a) observa-se o DRX da amostra não-calcinada e em (b) da amostra calcinada.



Na primeira fase experimental da pesquisa, referente a síntese do suporte, observa-se através dos difratogramas que os materiais sintetizados, independente do tempo de cristalização utilizado, apresentaram os picos característicos da estrutura AFI, estando de acordo com o padrão apresentado por Urbina (1997), porém as intensidades dos picos de difração foram relativamente mais baixas nas amostras calcinadas em relação ao suporte não calcinado, segundo Higgins et al., (1988), a redução da intensidade do pico está relacionada ao aumento nos defeitos estruturais da amostra, ocorridos durante a calcinação, porém sem alterar significativamente a sua estrutura. É possível observar, nas amostras obtidas com tempo de cristalização de 24, 20 e 16 horas uma pequena distinção entre os picos (110) e (200) em relação à estrutura AFI, pois, estes picos, apresentaram comportamento inerente àquele tido como padrão (Figura 2), sendo este fato, também relatado por Kumar et al. (2005), que provavelmente ocorreu devido ao elevado tempo de calcinação do material.

Nas Figuras 10, 11, 12, 13 e 14 são apresentados os difratogramas dos catalisadores suportados em SAPO-5 obtidos com os diferentes tempos de cristalização e impregnados com os metais Mo e Ni.

Figura 10 - Difratogramas de Raios-X do suporte SAPO-5 calcinado com síntese de 24 horas. Em (a) observa-se o DRX da amostra impregnada com Mo e em (b) da amostra impregnada com Mo e Ni.

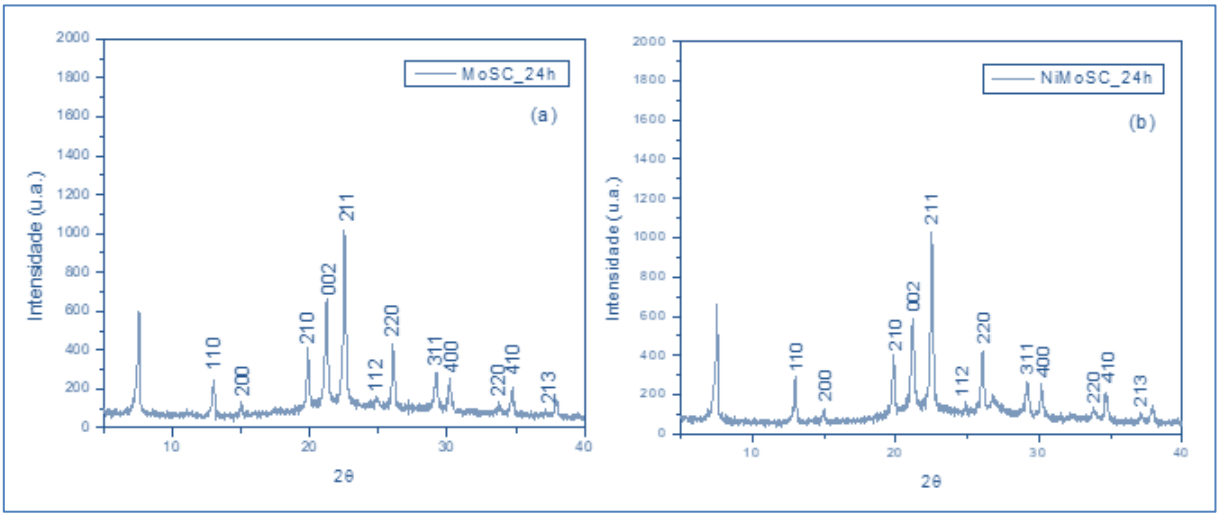


Figura 11. Difratogramas de Raios-X do suporte SAPO-5 calcinado com síntese de 20 horas. Em (a) observa-se o DRX da amostra impregnada com Mo e em (b) da amostra impregnada com Mo e Ni.

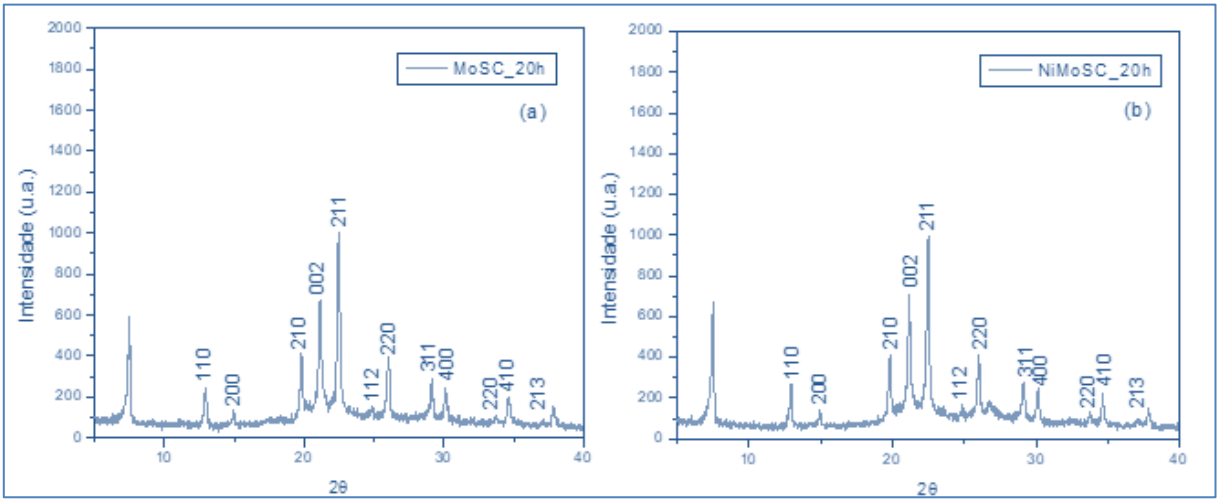


Figura 12. Difratogramas de Raios-X do suporte SAPO-5 calcinado com síntese de 18 horas. Em (a) observa-se o DRX da amostra impregnada com Mo e em (b) da amostra impregnada com Mo e Ni.

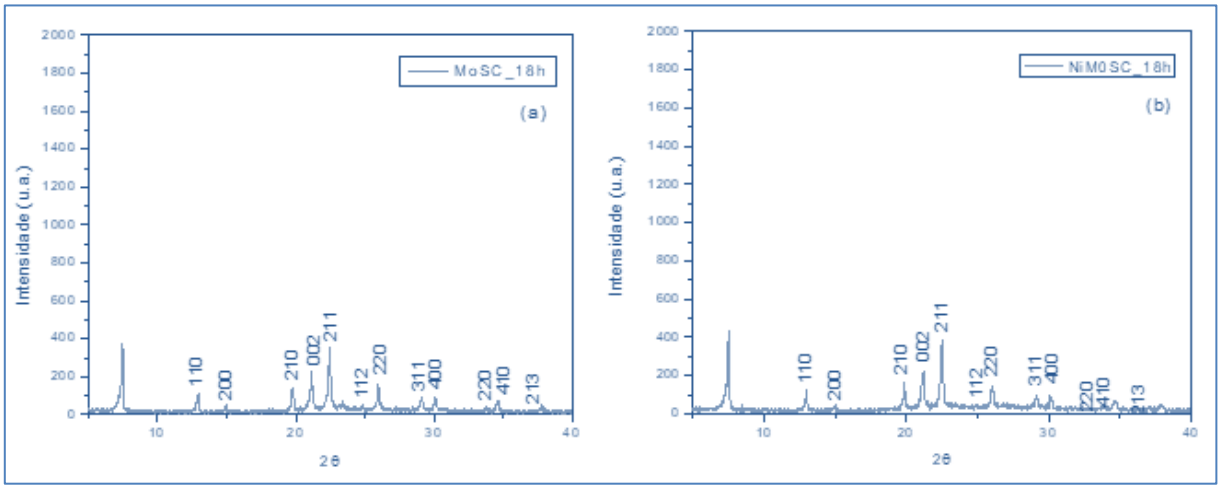


Figura 13. Difratogramas de Raios-X do suporte SAPO-5 calcinado com síntese de 16 horas. Em (a) observa-se o DRX da amostra impregnada com Mo e em (b) da amostra impregnada com Mo e Ni.

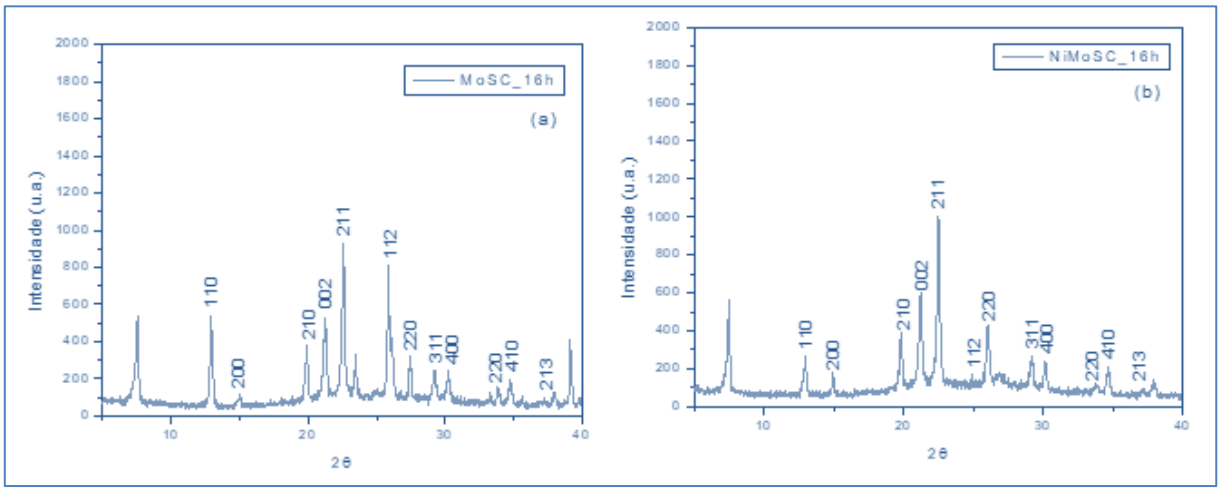
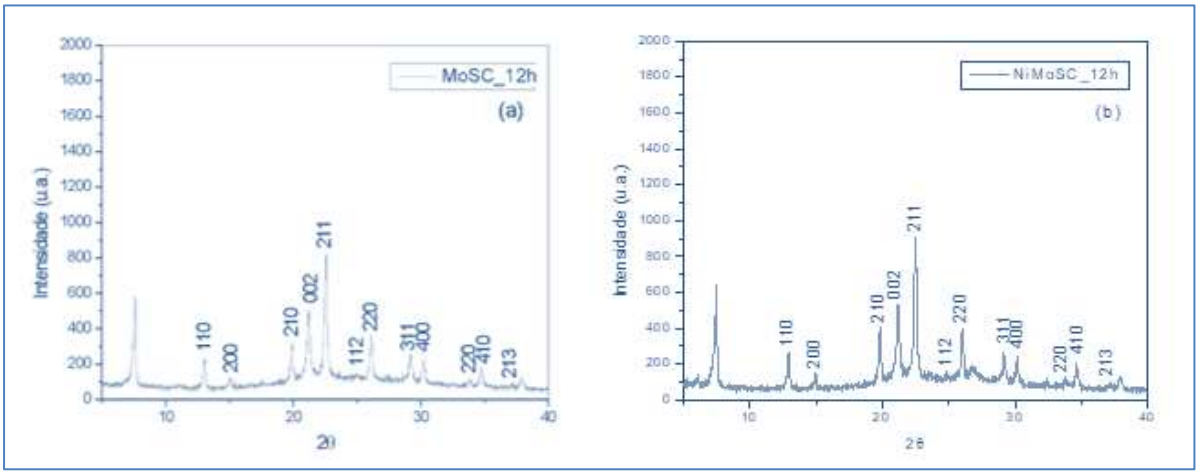


Figura 14. Difratogramas de Raios-X do suporte SAPO-5 calcinado com síntese de 12 horas. Em (a) observa-se o DRX da amostra impregnada com Mo e em (b) da amostra impregnada com Mo e Ni.



Diante dos difratogramas obtidos na segunda fase experimental, observa-se que as intensidades dos picos de difração foram relativamente mais baixas em relação aquelas observadas no suporte (Figuras 5, 6, 7, 8 e 9), revelando decréscimo de cristalinidade ocasionado pela incorporação do Ni e Mo.

Na Tabela 2 são apresentados os dados de cristalinidade relativa das amostras, obtidos a partir dos difratogramas, em que o somatório dos principais picos de cristalinidade do SAPO-5 não-calcinado e calcinado, do catalisador intermediário (MoSAPO-5) e do catalisador final (NiMoSAPO-5) foram calculados.

Tabela 2 - Cristalinidade relativa das amostras calcinadas, não calcinadas e impregnadas.

Amostra	∑Cristalinidade*	Relatividade
SNC_24	5481,00	100%
SC_24	4224,59	77,07%
MoSC_24	3391,61	61,88%
NiMoSC_24	3348,77	61,09%
SNC_20	5950,06	100%
SC_20	5535,65	93,03%
MoSC_20	3315,93	55,73%
NiMoSC_20	3397,88	57,10%
SNC_18	3857,94	88,4%
SC_18	4363,84	100%
MoSC_18	1206,75	27,65%
NiMoSC_18	1890,00	43,31%
SNC_16	5354,02	100%
SC_16	3756,88	70,16%
MoSC_16	3259,35	60,87%
NiMoSC_16	3353,85	62,64%
SNC_12	3915,22	100%
SC_12	3883,21	99,18%
MoSC_12	2841,26	72,57%
NiMoSC_12	3144,51	80,31%

*∑Cristalinidade = Somatório da cristalinidade dos principais picos de difração

De acordo com os dados apresentados, verificou-se que o suporte obtido com tempo de cristalização de 20 horas foi o que apresentou maior cristalinidade, porém o suporte obtido com tempo de cristalização de 12h foi o que sofreu menos alterações na sua cristalinidade, após a calcinação e posteriores impregnações. É válido ressaltar que houve redução da cristalinidade com a introdução do óxido de molibdênio no suporte, no entanto, com a introdução do óxido de níquel, ocasionou uma alteração menos pronunciada na cristalinidade.

Na Tabela 3 são apresentados os resultados da composição química dos catalisadores impregnados.

Tabela 3 – Composição química dos catalisadores impregnados.

Amostra	SiO_2 (%)	Al_2O_3 (%)	P_2O_5 (%)	MoO_3 (%)	NiO (%)	Outros (%)
MoSC_24h	17,06	33,40	35,19	7,36	-	6,98
NiMoSC_24h	16,44	33,25	35,22	7,45	1,53	6,10
MoSC_20h	15,92	32,41	37,23	7,04	-	7,38
NiMoSC_20h	15,52	31,94	36,32	8,14	1,42	6,65
MoSC_18h	13,79	36,26	49,94	7,86	-	6,30
NiMoSC_18h	12,76	34,19	38,84	7,81	0,88	5,52
MoSC_16h	18,15	34,84	35,13	6,44	-	5,44
NiMoSC_16h	17,39	33,67	34,38	7,23	1,22	6,10
MoSC_12h	20,18	31,27	33,45	7,32	-	7,77
NiMoSC_12h	19,52	31,10	33,38	7,51	1,43	7,04

A caracterização química do catalisador impregnado tem como objetivo verificar as porcentagens dos óxidos metálicos presentes no mesmo, a fim de avaliar os cálculos e a forma de impregnação aplicada. Os resultados apresentados foram próximos do calculado, o que comprovou a eficiência da técnica utilizada. O que está apresentado na Tabela 4 como 'outros', refere-se a óxidos de outros elementos que podem ter surgido devido a contaminações presentes nas amostras ou derivadas dos reagentes, e também a elementos que apresentam energia de excitação similar.

5. CONCLUSÃO

- A partir da metodologia empregada o suporte SAPO-5 foi obtido.
- A impregnação dos metais na estrutura causou redução na cristalinidade do material, contudo a estrutura foi mantida, sendo este fato observado em todas as amostras.
- A proposta de diminuir o tempo de preparação desse catalisador foi efetuada com sucesso, pois foram obtidos materiais com tempos inferiores aos convencionalmente utilizados.

REFERÊNCIAS

[1] AGLIULLIN, M. R.; CHEREPANOVA, S. V.; FAYZULLINA, Z. R.; SEREBRENNIKOV, D. V.; KHALILOV, L. M.; PROSOCHKINA, T. R.; KUTEPOV, B. I. Crystallization of SAPO-11 Molecular Sieves Prepared from Silicoaluminophosphate Gels Using Boehmites with Different Properties. Gels,

[2] ALSOBAAI, A.M.; ZAKARIA, R.; HAMMED, B.H. Gas oil hydrocracking on NiW/USY catalyst: Effect of tungsten and nickel loading. Chemical Engineering Journal, v.132, p.77-83, 2007.

[3] CIOLA, R. Fundamentos da catálise. São Paulo: Universidade de São Paulo, 1981. p. 377.

[4] DUPONT, J. A. Catálise no Brasil nos últimos 25 anos: uma história de sucesso. Química Nova, v.25, p.12-13, 2002.

[5] ELANGOVAN, S. P.; OGURA, O. M.; ZHANG, Y.; CHINO, N.; OKUBO, T. Silicoaluminophosphate molecular sieves as a hydrocarbon trap. Applied Catalysis B: Environmental, v. 57, p. 31-36, 2005.

[6] ESWARAMOORTHI, I.; LINGAPPAN, N. Ni–Pt loaded silicoaluminophosphate molecular sieves for hydroisomerisation of n-heptane. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v. 218, p. 229-239, 2004.

[7] FLANIGEN, E. M.; LOK, B. M.; PATTON, R. L.; WILSON, S. T.; IN MURAKAMI, Y.; IIJIMA, A.; WARD, J. W. (Eds.). New developments in zeolite science and technology. In: ZEOLITE CONFERENCE, 7, 1986, Tokyo: Japão. Proceedings of the 7th International Zeolite Conference. Studies Surface in Science, v. 28, p. 103, 1986.

[8] FU, Y.; GUO, D.; JIANG, W.; TAO, S.; WANG, X.; YU, S.; SONG, Z.; LIU, Y. Rapid synthesis of hierarchical silicoaluminophosphate molecular sieves using carbon-silicon composites from rice husk ash for deoxygenation of stearic acids. Fuel, v. 335, p. 1-9, 2023.

[9] HIGGINS, J. B.; LAPIERRE, R. B.; SCHLENKER, J. L.; ROHRMAN, A. C.; WOOD, J. D.; KERR, G. T.; ROHRBAUGH W. J. The Framework Topology of Zeolites Beta. Zeolites, v. 8, n. 6, p. 446-452, 1988.

[10] IZA-SC – IZA Structure Commission. Disponível em: <https://www.iza-structure.org/books/Atlas_6ed.pdf>. Acesso em: 03 de março de 2026.

[11] KUMAR, N.; VILLEGAS, J. I.; SALMI, T.; MURZIN, D. Y.; HEIKKILA, T. Isomerization of n-butane to isobutane over Pt-SAPO-5, SAPO-5, Pt-H-mordenite and H-mordenite catalysts. Catalysis Today, v. 100, p. 355-361, 2005.

[12] LIMA, J. R. D; BELATO, D. A. S. Tecnologia de hidrocraqueamento para cargas pesadas. Revista Petro & Química, São Paulo, v. 239, p. 78-82, Maio. 2002.

[13] MARTENS, J. A.; JANSENS, C.; GROBET, P. J.; BEYER, H. K.; JACOBS, P. A. Isomorphic Substitution of Silicon in SAPO-37. In: Zeolites: Facts, Figures, Future, 8, 1989, Amsterdam: Holanda. Proceedings 8th Int. Zeolite Conference. (P.A. Jacobs and R.A. Van Santen, eds.). Studies Surfaces Sciences and Catalysis, v.49A, p. 2151, 1989.

[14] OXFORD. ENCICLOPÉDIA - Encyclopaedia Britannica do Brasil. Ciência e Tecnologia, 2005.

[15] OSTROWSKI, A.; JANKOWSKA, A.; TABERO, A.; JANISZEWSKA, E.; KOWALAK, S. Synthesis and Characterization of Proton-Conducting Composites Prepared by Introducing Imidazole or 1,2,4-Triazole into AlPO-5 and SAPO-5 Molecular Sieves. Molecules, v. 28, p. 1-17, 2023.

[16] RIBEIRO, C. R. Desenvolvimento de catalisadores mesoporosos para avaliação na reação de hidrocraqueamento do cumeno. 2009. 76f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), Campina Grande–PB.

[17] SEELAN, S.; SINHA, A. K. Crystallization and characterization of high silica silicoaluminophosphate SAPO-5. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v. 215, n. 1-2, p. 149-152, 2004.

[18] SHUFANG, W.; YANJI, W.; YANG, G.; XINQIANG, Z. Preparation of SAPO-5 and Its Catalytic Synthesis of p-Aminophenol. Chinese Journal of Catalysis, v. 31, p. 637-644, 2010.

[19] SILVA, C. L. T.; ZOTIN, J. L.; CAMORIN, V. L.; FARO, A. C.; ROCCO, M. L. M. Preparo de Óxido de Nióbio Suportado em Alumina por Deposição Química em Fase Vapor: caracterização por espectroscopia vibracional e termogravimetria. Química Nova, São Paulo, v. 21, n. 2, p. 157-163, 1998.

[20] URBINA, M. M. Síntese do Silico-Alumino-Fosfato SAPO-5 em Meio Aquoso e Bifásico, sua Caracterização e Avaliação Catalítica. 1997. 225f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), São Carlos.

[21] VOROBYEVA, E. E.; SHAMANAEVA, I. A.; POLUKHIN, A. V.; LYSIKOV, A. I.; PARKHOMCHUK, E. V. SAPO-containing alumina CoMoNi-catalysts for hydrotreatment of heavy oil: Pore hierarchy as a key parameter for catalyst stabilization. Fuel, v. 334, p. 1-11, 2023.

[22] WILSON, S. T.; LOK, B. M.; FLANIGEN, E. M. Synthesis of $AlPO_4$ Molecular Sieves, U.S. Patent 4310440, 1982.

Capítulo 8

Fotodegradação do glifosato utilizando SIO_2 dopado com ZN^{2+}: efeito da incorporação de zinco na atividade fotocatalítica

Marcilanne Flausino da Silva Lira
Mary Cristina Ferreira Alves
Felipe Breno Campos Marinho
Jéssica Luisa Alves do Nascimento

Resumo: O abrangente e tecnológico agronegócio brasileiro classifica o Brasil como um dos maiores produtores e fornecedores de grãos e produtos florestais, como consequência, é considerado também como o país que mais polui o meio ambiente, pois o uso de defensivos agrícolas torna-se necessário. A ciência tem estuda métodos para remoção desses poluentes, com destaque aos Processos Oxidativos Avançados (POAs), por se mostrarem eficientes na descontaminação e não gerar subprodutos tóxicos. Em destaque, a fotocatálise heterogênea que é uma técnica que utiliza óxidos metálicos simples e binários, com sucesso na descontaminação de alguns poluentes. Este estudo teve como foco principal a preparação dos óxidos a base de $Si_{x-1}Zn_xO_2$ (x = 0,10; 0,20 e 0,30 em mol de Zn^{2+}) pelo método dos precursores poliméricos, para aplicação na degradação do glifosato. Os óxidos foram caracterizados utilizando várias técnicas, entre elas Difração de Raio-X (DRX), Espectroscopia de Infravermelho (IR), Espectroscopia de Absorção na Região do UV-Vis e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). As análises confirmaram considerável eficiência dos óxidos produzidos, com características adequadas. A atividade fotocatalítica para os óxidos de SiO_2 e $Si_{0,90}Zn_{0,10}O_2$ apresentaram as melhores performances na degradação do glifosato com eficiência a partir de 2 horas de reação para a solução na concentração de 10 e 20 ppm. A partir desses resultados percebe-se um potencial promissor desses óxidos metálicos para a remoção do glifosato, contribuindo para a purificação ambiental.

Palavras-chave: Glifosato; Heteroestrutura; Óxidos binários.

1. INTRODUÇÃO

O Brasil é um dos países de maior potencial agrícola. Seu agronegócio é responsável por importante parcela do Produto Interno Bruto (PIB), categorizando o país como um dos maiores produtores e fornecedores globais de grãos e produtos florestais. No entanto, o agronegócio também é responsável por alguns pontos negativos, por envolver o uso de defensivos agrícolas, como agrotóxicos, pesticidas, fungicidas, herbicidas entre outros. São produtos criados/desenvolvidos para serem usados no meio ambiente, para amenizar os prejuízos causados pela ação danosa de insetos, fungos, plantas invasoras e outros (Barbosa et al., 2018).

O uso prolongado desses insumos químicos promove o aumento nas taxas de doenças, pode causar infertilidade do solo ou impactos ambientais, incluindo principalmente a contaminação do solo e fontes de água locais (Terziev, 2019).

O glifosato é um herbicida da classe dos organofosforados mais comercializado no mundo (Coelho e Reis, 2021), caracterizado como sistêmico, pós-emergente e não seletivo (Coutinho e Mazo, 2005). É um composto que se mostra persistente na maioria dos tipos dos solos, porém sua mobilidade pode variar conforme o pH do solo. O herbicida glifosato (HG) apresenta degradação microbiana, se decompondo nos seguintes subprodutos Sarcosina e AMPA (ácido aminometilfosfônico), esse último se decompõe rapidamente, e resulta na lixiviação de quantidades mínimas no solo, devido a ação de bactérias que o usa como fonte de nitrogênio e fósforo (Solomon e Thompson, 2003; Moraes e Rossi, 2010).

Os processos oxidativos avançados (POAs) surgiram no século XIX, são caracterizados por apresentar uma alta capacidade na degradação de compostos orgânicos pela geração do radical hidroxila (Kiffer, 2019). Os POAs estão sendo empregados com a finalidade de remover poluentes orgânicos (Yokoyama e Negreira, 2019).

A fotocatálise heterogênea é considerada uma “tecnologia verde”, bastante promissora na remediação e limpeza do meio ambiente (Dias et al., 2018). O princípio da fotocatálise heterogênea é envolver a ativação de um semicondutor. Os catalisadores tornaram-se os alvos de pesquisadores, afim de produzirem um material de baixo custo, os óxidos inorgânicos estão na linha de estudos para a degradação de poluentes orgânicos. Estes podem ser classificados em fotocatalisadores homogêneos e heterogêneos.

De acordo com Cardoso et al. (2020) os fotocatalisadores homogêneos, ou seja, quando temos catalisador e reagentes em uma mesma fase, os mais utilizados são os ácidos, básicos ou enzimáticos, esse tipo de catalisador permite que a reação aconteça de maneira rápida. Já os catalisadores heterogêneos, quando catalisador e reagentes se encontram em fases diferentes, podem ser classificados em sete grupos, por exemplo, óxidos metálicos, óxidos metálicos 16 mistos e dopados, catalisadores suportados, zeólitas, hidróxidos duplos lamelares, bases orgânicas e resinas aniônicas (Sivasamy et al., 2009).

Entre os óxidos metálicos, uma abordagem nova e promissora é a combinação entre os óxidos de SiO_2 e ZnO, ambos de natureza semicondutora extrínseca do tipo n e p, respectivamente. Tanto o óxido de zinco (ZnO) quanto o óxido de silício (SiO_2), apresentam propriedades eletrônicas, eletro-ópticas e estruturais interessantes como catalisadores (Bernardes et al., 2011). O óxido de zinco tem band gap aproximado de 3,37 eV, excitação de 60 meV em temperatura ambiente, alta estabilidade química, rigidez, dureza, piezoeletricidade, baixo custo e abundância (Morais et al., 2010), utilizado como

catalisador se mostra bastante explorado. No entanto o óxido de silício é pouco relatado, não são encontrados muitos trabalhos na literatura com essa função catalítica.

Sendo assim, em busca de novos materiais que atue de forma positiva na degradação de compostos orgânicos, que tenham propriedades interessantes, será trabalhado o sistema SiO_2-ZnO, esperando-se contribuir com o desenvolvimento de novas alternativas, que se mostrem eficientes e sustentáveis para o tratamento de efluentes aquáticos contendo poluentes orgânicos. Por esse motivo, o presente trabalho busca desenvolver catalisadores à base de óxidos simples e binários (silício-zinco) pelo método dos precursores poliméricos, visando aplicá-los em reações de degradação de compostos orgânicos herbicidas (glifosato).

2. REFERENCIAL TEÓRICO

HERBICIDAS

O Brasil é o país que mais exporta produtos do agronegócio, sendo considerado um dos maiores produtores agropecuários do mundo, para manter a intensa produção se fez necessário o uso de insumos químicos, como fertilizantes e agrotóxicos, o tornando também um dos maiores consumidores de agrotóxicos do mundo (Pignati et al., 2017). No meio rural são consumidos produtos herbicidas, inseticidas e fungicidas, sendo que, o primeiro deles é o mais utilizado por ter toxicidade inferior aos inseticidas. De acordo com suas propriedades químicas os pesticidas podem ser agrupados em 7 classes distintas: organoclorados, organofosforados, carbamatos, piretróides, aminas, anilinas e compostos heterocíclicos azotos (Barboza et al., 2018).

Os herbicidas são agentes químicos utilizados para o controle de ervas daninhas, seu uso tornou-se indispensável por ser excepcional no manejo dessas ervas que competem por luz, água e nutrientes, quando presentes nas plantações. No entanto, sua aplicação em campo com o mesmo mecanismo de ação resulta na seleção e resistência de ervas daninhas a determinado herbicida (Jugulam e Shyam, 2019). São compostos que quando lançados no ambiente apresentam um alcance que vai além de seu ponto alvo, atingindo solo, corpos de água, ar e alimentos, causando danos ambientais e riscos a trabalhadores, moradores vizinhos e outros animais (Pignati et al., 2017).

GLIFOSATO

O glifosato, N-fosfonometil derivado da glicina é um herbicida da classe dos organofosforados mais utilizados por apresentar eficiência no controle de ervas daninhas (Gill et al., 2017; Singh et al., 2020). Os herbicidas organofosforados (OF's) são compostos ésteres de ácido fosfórico e seus derivados, sendo considerados de maior risco à saúde humana, que outros pesticidas.

No Brasil o glifosato é bastante utilizado nas plantações de soja, milho, algodão, eucalipto, laranja, em rodovias e jardins públicos (Hanke et al., 2010; Ibama, 2016; Coelho e Reis, 2021). Os herbicidas a base de glifosato (GBHs) são misturas complexas entre o glifosato e outras substâncias, os coformulantes, possibilitando uma maior aderência as plantas (Mesnage et al., 2022). Sua atuação como herbicida, permite a inibição da enzima 5-enolpiruvilshikimate-3-fosfato sintase (EPSP's), provocando o bloqueio para a biossíntese de alguns aminoácidos aromáticos que são essenciais para a sobrevivência

das plantas, por fazerem parte da estrutura de enzimas e proteínas (Jaworski, 1972; Carliles e Trevors, 1988; Funke et al., 2006; Hess e Nodari, 2018).

O glifosato é um composto de fórmula molecular $C_3H_8NO_5P$, com massa molar de 169,05 $g.mol^{1-}$, em condições ambientes é solúvel em água e insolúvel em solventes orgânicos (acetona e etanol). Quando presente no solo e na água, pode ser biotransformado por microrganismos que o usam como fonte de fósforo, e sua biodegradação pode ocorrer por duas rotas distintas, gerando subprodutos como AMPA (ácido aminometilfosfônico) e a sarcosina (Silva et al., 2019).

PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA's)

Os Processos Oxidativos Avançados (POA's) são uma alternativa, permitindo a degradação de poluentes com elevada estabilidade química, elevado poder oxidante, baixa seletividade e degradando um número significante de substâncias em tempo relativamente curto (Ribeiro et al., 2017; Amorim, 2017). Os POA's trazem uma característica em particular por serem eficientes na redução de impactos ambientais, como cita Araújo et al. (2016):

> Nas últimas décadas os Processos Oxidativos Avançados (POA's) têm se destacado na pesquisa e desenvolvimento de tecnologias de tratamento de águas residuais, são métodos eficientes que reduzem os impactos ambientais. A eficiência dos POA's depende da geração de radicais livres reativos, sendo o mais importante o radical hidroxila (HO•). Estes processos têm sido aplicados com êxito para a remoção ou a degradação de poluentes recalcitrantes (Araújo et al., 2016).

Os Processos Oxidativos Avançados (POA's) envolvem reações em sistemas homogêneos e heterogêneos. A fotocatálise é uma tecnologia que se enquadra dentro da técnica dos Processos Oxidativos Avançados (POA's), por ser uma química verde, ter baixo custo, conhecida como um processo de purificação ambiental, utilizada em diversas áreas desde solução de questões ambientais, a produção de biodiesel (Varnagiris et al., 2021).

FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

A fotocatálise heterogênea surge como um exemplo de tecnologia verde (Aramendia, 2007). Banerjee, Dionysiou e Pillai (2015), citam a fotocatalise heterogênea como um processo reacional induzido pela incidência de luz e acelerado através da ativação de um substrato (catalisador) que não participa diretamente da reação.

As reações químicas que acontecem durante a fotocatálise são causadas quando esses semicondutores são irradiados por um fóton com energia igual ou superior a energia de seu band gap, elétrons da banda de valência (BV) são excitados e sofrem um deslocamento para a banda de condução (BC), consequentemente será formada uma vacância positiva na BV, temos agora um par de elétron-lacuna, e dois vazios, um positivo (h+) e um negativo (h-) (Ahmed e Haider, 2018 e Nascimento, 2022).

Os fotocatalisadores são em sua maioria semicondutores orgânicos, com regiões energéticas bem definidas (BV e BC). Entre essas duas regiões observa-se um espaço de "band gap" com energia suficiente para excitar o elétron e desloca-lo da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) (Nunes, 2011).

Semicondutores são utilizados nos processos fotocatalíticos heterogêneos, com o intuito de aumentar sua eficiência, os semicondutores mais utilizados, que são encontrados na literatura com maior frequência, são os óxidos metálicos de ZnO e TiO_2 por apresentarem propriedades e características positivas (Rodrigues et al., 2019).

ÓXIDOS BINÁRIOS

Os óxidos binários despertam interesse da classe científica, por apresentarem propriedades melhoradas, ou seja, superiores e mais estáveis aos óxidos simples e características proeminentes dos dois óxidos unidos (Sharma, Kumar e Ghose, 2016). Entre os óxidos metálicos, o óxido de zinco e óxido de silício são materiais que despertam interesse, por que o óxido de zinco (ZnO) é um semicondutor tipo-n, intrínseco de gap direto 3,37 eV, com estrutura hexagonal da fase wurtzita que influencia em suas propriedades mecânicas (Sharma, Kumar e Ghose, 2016) e o Si tem seu óxido (SiO_2) formado em sua superfície, o qual passiva quimicamente os defeitos da superfície do substrato Si, formando uma camada praticamente livre de defeitos (Green et al., 2001).

ÓXIDO DE ZINCO (ZnO)

O óxido de zinco é um dos materiais de importante interesse principalmente no âmbito industrial e tecnológico, com propriedades químicas, físicas e biológicas, além de elétricas, 28 ópticas, magnéticas e mecânicas, sendo amigo do meio ambiente, pois o mesmo não é tóxico, tem baixo custo e não agride o meio ambiente (Salahuddin; El-Kemery; IBRAHIM, 2015). O ZnO é um semicondutor do tipo n, seu valor de band gap é de 3,37 eV em temperatura ambiente, alta excitação (60 meV) e alta estabilidade térmica e mecânica (Kołodziejczak-Radzimska, et al., 2014).

Alguns trabalhos são reportados pela literatura utilizando o óxido de zinco combinado a outros metais como catalizadores para degradação de poluentes orgânicos.

Giraldi et al. (2016) sintetizaram o óxido de zinco dopado com 0,25%, 0,5% e 1,0% de Mn pelo método dos precursores poliméricos para aplicá-los como catalisadores na degradação do azul de metileno através de processos de fotocatálise. Segundo os autores a amostra de ZnO com teor de dopagem de 0,25% Mn apresentou maior eficiência no processo fotocatalítico para a degradação do corante azul de metileno. Os autores concluíram que a eficiência pode estar relacionada com o maior band gap e menor taxa de recombinação eletrônica, permitindo maior formação de radicais de hidroxila responsáveis pela degradação.

ÓXIDO DE SILÍCIO (SiO_2)

O Si pode ser combinado com alguns elementos da tabela periódica (oxigênio, alumínio, magnésio, cálcio, sódio, potássio ou ferro) formando silicatos, quando combinado com o oxigênio temos a formação da sílica (SiO_2) – quartzo. Por ter uma estrutura eletrônica peculiar, o mesmo torna-se importantíssimo para a indústria eletrônica como um semicondutor, (PEIXOTO, 2001). A sílica (SiO_2) apresenta uma unidade básica estrutura que também abrange as formas de silicatos, são materiais de arranjo tetraédrico Figura 6, com um átomo de silício (Si^{4+}) central e outros quatro átomos de oxigênio (O^{2-}) ao seu redor, caracterizando um silício tetraédrico SiO_2. Pequenas variações em sua orientação tetraédrica possibilita a formação de nova

simetria, originando polimorfos de sílica, quartzo, tridimita, cristobalita, coesita e stishovita. Para uma formação aleatória destas unidades temos a origem de formas amorfas (não cristalina) desse material (Barbalho, 2007).

A sílica amorfa, que podem ser de origem natural ou por condições sintéticas sobre o dióxido de silício, observamos a formação de sólidos genéricos, sem uma ordenação espacial, ou seja, temos sólidos irregulares (não organizados). Uma outra característica que as diferenciam é com relação as difrações de raio X, nas sílicas amórficas essas difrações não exibem o mesmo padrão de difração, ao contrário do que ocorre com as sílicas polimórficas (Gomes et al., 2018).

O silício ou sílica é um dos elementos com características importantes para uso em fotocatálise heterogênea ou catalise heterogênea, pois o mesmo: (a) apresenta área superficial com grupos silanóis reativos; (b) pode ser conduzida a gerar grupos básicos ou ácidos; (c) material de baixo custo; (d) processo de síntese simples; (e) pode formar compósitos magnéticos com magnetita, facilitando o processo de separação final, permitindo a reutilização do catalisador heterogêneo (Gomes, Furtado e Souza, 2018; Souza, 2021).

As heteroestruturas são sistemas com materiais de diferentes composições ou estruturas que compartilham a mesma interface, ou seja, uma heterojunção, permitindo o controle de parâmetros quando se trabalha com semicondutores (Bueno et al., 2019). Assim, o presente trabalho utilizará o método dos precursores poliméricos, derivado do método Pechini (1967). O método dos precursores poliméricos permite preparar materiais dielétricos com alto teor de pureza. Pechini utilizava em suas sínteses ácidos (cítricos, láurico e glicólico) que atuavam com agentes quelantes, um álcool polihidroxílico (etileno glicol) e íons metálicos que eram polimerizados (Pechini, 1967; Nascimento, 2018).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Os óxidos simples (SiO_2 e ZnO) e óxidos binários ($Si_{1-x}\ Zn_xO_2$) com as seguintes composições ($Si_{0,90}Zn_{0,10}O_2$; $Si_{0,80}Zn_{0,20}O_2$; $Si_{0,70}Zn_{0,30}O_2$), foram preparados pelo método dos precursores poliméricos. Os reagentes utilizados para as sínteses foram (água destilada, ácido cítrico anidro, etilenoglicol, nitrato de zinco e tetraetoxisilano). Os óxidos foram preparados em três etapas: síntese do citrato de silício, síntese do citrato de zinco, pôr fim a síntese das resinas poliméricas dos óxidos puros e binários. Esse procedimento foi realizado para todas as composições estabelecidas para a confecção dessa pesquisa que é avaliar a influência da substituição parcial do Zn^{2+} no sistema $Si_{1-x}Zn_xO_2$ (x= 0,10; 0,20 e 0,30). Essas amostras foram levadas aos processos de caracterizações estruturais e espectroscópicas: DRX, IR, MEV e PCZ.

DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

As amostras foram analisadas utilizando um difrator de raios x DRX-6000, da SHIMADZU, com potência de 2 kVA, tensão de 30 kV e corrente de 30 mA. As fendas utilizadas foram: divergência 1º, dispersão 1º e a fenda de recepção de 0,3 mm, com varreduras na faixa de 2Θ= 10-80°.

ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (IR)

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho foi empregada para identificar os grupos funcionais e os modos vibracionais característicos das ligações químicas presentes nos óxidos sintetizados. As análises foram conduzidas em um espectrofotômetro Shimadzu, modelo IRPrestige-21. Os espectros foram obtidos utilizando o método de pastilhamento em brometo de potássio (KBr), com varredura registrada na região de 2000 a 400 cm^{-1}.

MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A morfologia dos fotocatalisadores foi investigada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Para as análises, as amostras foram fixadas em porta-amostras de alumínio utilizando fita de carbono dupla face e recobertas com uma fina película de ouro para garantir a condutividade elétrica. As micrografias foram obtidas em um microscópio Tescan Mira 3, equipado com canhão de emissão de campo (FEG) e operando com tensão de até 30 keV, nas instalações do Laboratório de Terras Raras (BSTR) da UFPE. A partir das imagens geradas, determinou-se a distribuição do tamanho médio das partículas com o auxílio do software ImageJ, construindo-se histogramas baseados na medição individual de 210 partículas por amostra.

POTENCIAL ZETA (PCZ)

A determinação do Ponto de Carga Zero (PCZ) dos materiais sintetizados foi realizada a partir de medidas de potencial zeta. O procedimento baseou-se na adição de 5 mg dos óxidos em 100 mL de solução aquosa de $NaNO_3$ ($1{,}0x10^{-3}$ mol L^{-1}), com dispersão em banho ultrassônico por 5 minutos. Foram separadas alíquotas de 10 mL e os seus respectivos valores de pH foram ajustados para 2, 4, 6, 8, 10 e 12, utilizando soluções aquosas de HNO_3 (1 mol L^{-1}) e NaOH (1 mol L^{-1}). As amostras permaneceram sob agitação por 24 horas para estabilização das cargas superficiais. Por fim, a leitura do potencial zeta foi executada utilizando o analisador Zetasizer Nano Series ZEN5600.

CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DOS TESTES FOTOCATALÍTICOS

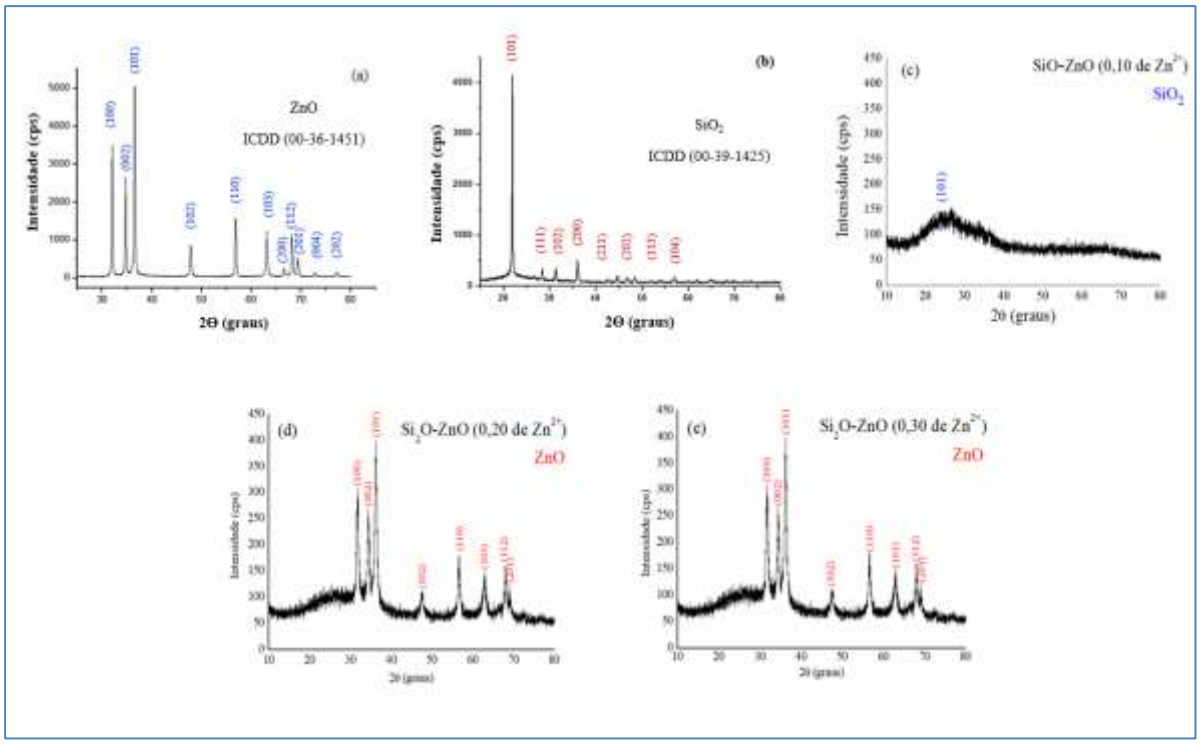
Os parâmetros fixados para os testes forão: solução de 1000 mL em 10 e 20 ppm do herbicida (foram retiradas alíquotas de 150 mL para os testes), 0,200 g do semicondutor, um tempo reacional variável de 0 a 4 horas, as condições serão determinadas a partir de trabalhos anteriores do grupo. As bandas de absorção monitoradas foram entre 190 a 202 nm, faixa essa onde é possível encontrar os grupos funcionais fosfonatos e carboxilatos, presentes na molécula de glifosato, essas bandas de degradação serão monitoradas utilizando um espectrofotômetro UV-Vis.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As Difrações de Raios X (DRX), foram analisadas através da indexação das cartas cristalográficas ICDD (00-36-1451) para o Óxido de Zinco (ZnO), com destaques para os picos entre 30-40, mais intensos, e todos os picos correspondem aos índices de Miller (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004), (202) correspondente a estrutura hexagonal do tipo wurtzite para o ZnO e ICDD (00 39-1425) para o Óxido de

silício (SiO_2). O padrão de DRX do sistema $Si_{0,90}Zn_{0,10}O_2$, onde se tem 0,90 de silício, não foi observado picos de alta intensidade para nenhum dos componentes, Figura 1 (c), uma justificativa para esse acontecimento foi devido a temperatura de calcinação utilizada de 600°C, na qual não é suficiente para cristalizar o SiO_2, sendo assim, este ainda se encontra em sua forma totalmente amorfa a essa temperatura.

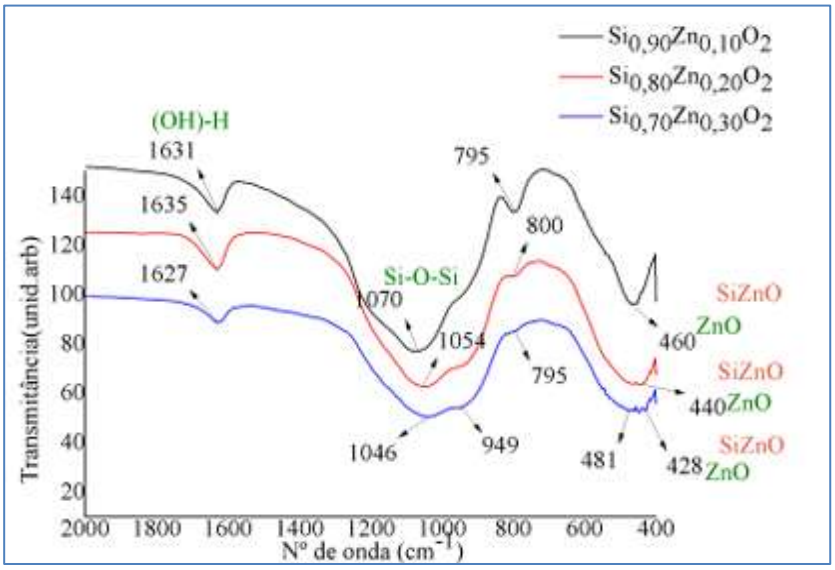
Figura 1. Difratogramas de Raios X dos óxidos simples, (a) ZnO e (b) SiO_2 e óxidos binários (c) $Si_{0,90}Zn_{0,10}O_2$, (d) $Si_{0,80}Zn_{0,20}O_2$ e (e) $Si_{0,70}Zn_{0,30}O_2$.



Fonte: Própria, 2023.

Os espectros de Infravermelho (IR), apesentado na Figura 2, observa-se uma banda larga e intensa na faixa entre 1000 -1200 cm^{1-}, característica do estiramento vibracional das ligações Si-O-Si (Li et al.,2006), percebe-se que para a amostra com menor quantidade de Zn^{2+}, essa banda é mais estreita e com o aumento da quantidade de Zn^{2+} a mesma começa a perder forma. Uma banda em torno da faixa de 795 cm^{1} da amostra $Si_{0,90}Zn_{0,10}O_2$ é observada e pode estar relacionada à presença de vibrações de flexão das ligações Si-O. A banda presente na faixa entre 400-600 cm^{1-} está relacionada com alongamentos característicos da ligação Zn-O de acordo com Zou et al. (2011). Essas faixas sofrem uma deformação angular à medida que é aumentada a concentração de ZnO na amostra.

Figura 2. Espectros de absorção na região do infravermelho dos sistemas $Si_{0,90}Zn_{0,10}O_2$, $Si_{0,80}Zn_{0,20}O_2$ e $Si_{0,70}Zn_{0,30}O_2$, calcinados a 600° C.

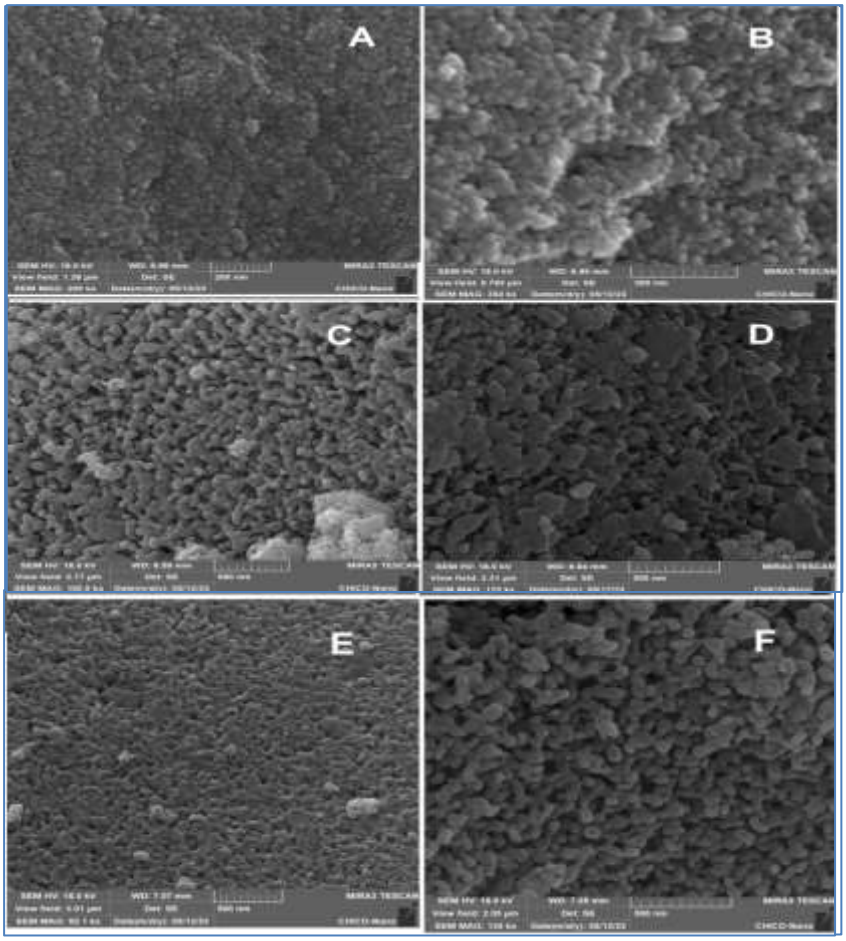


Fonte: Própria, 2023.

A técnica MEV foi realizada com o objetivo de determinar a forma, tamanho e a distribuição dos cristais, além da formação dos compósitos produzidos. Foi possível observar a presença de aglomerados de partículas uniformemente distribuídas de característica rugosa, semiesférica, com baixa porosidade para o sistema apresentando 0,10 de Zn^{2+}. O SiO_2 é de difícil cristalização em baixas temperaturas, com melhores resultados de cristalização a partir de temperaturas 900°C e 1200°C (Joni et al., 2018).

Na figura 3 (a-f), podemos perceber que com o aumento da quantidade de Zn^{2+} para 0,20 e 0,30 no sistema binário, apresentam partículas maiores e mais aglomeradas e rugosidade superficial, sendo que para a amostra 0,30 de Zn^{2+} (figura 13f) as imagens são semelhantes a 50 nanobastões que pode ser característico do Zn^{2+}, embora também possa apresentar formas esféricas a depender do método de síntese (Skuja et al., 2019).

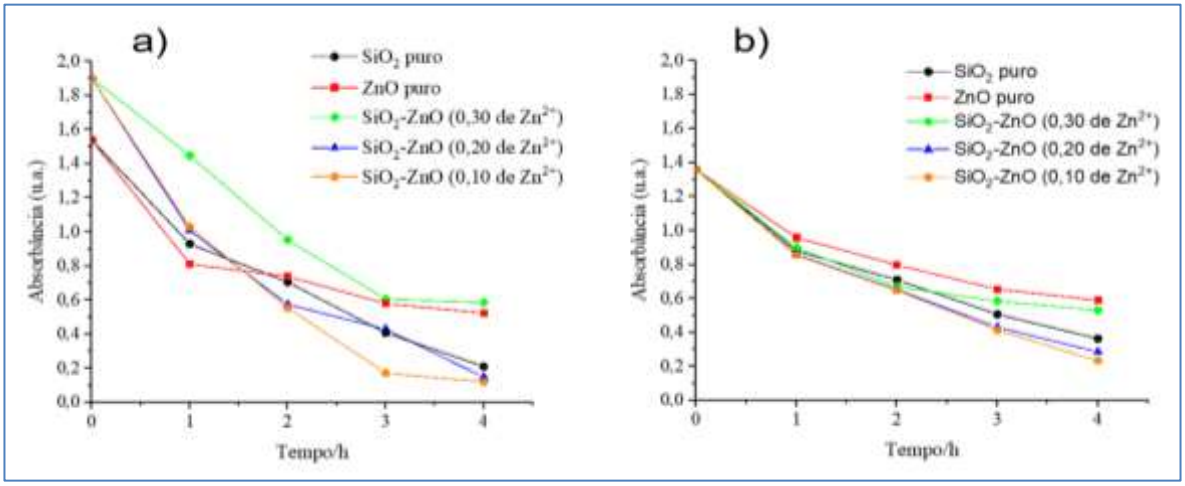
Figura 3. Micrografias em menor e maior magnificação (MEV) das amostras de composição binária SiO_2-ZnO contendo A-B 0,10, C-D 0,20 e E-F 0,30 de Zn^{2+}.



Fonte: Própria, 2023.

Os espectros dos ensaios fotocatalíticos evidenciaram a absorção máxima em 202 nm para solução do herbicida glifosato sem e com a presença dos catalisadores na, figura 6 (a-b). Observou-se uma diminuição maior na intensidade da absorção da banda 202 nm do glifosato em função do tempo para as soluções tratadas com os catalisadores com menor quantidade de Zn^{2+}, indicando que os catalisadores de SiO_2, $Si_{0,90}Zn_{0,10}O_2$ e $SiO_{0,80}Zn_{0,20}O_2$ apresentaram melhor performance na degradação do glifosato em comparação as demais amostras.

Figura 4. Monitoramento da absorção da solução do glifosato (a) 10 ppm e (b) 20 ppm na presença dos catalisadores, comprimento de onda 202 nm.

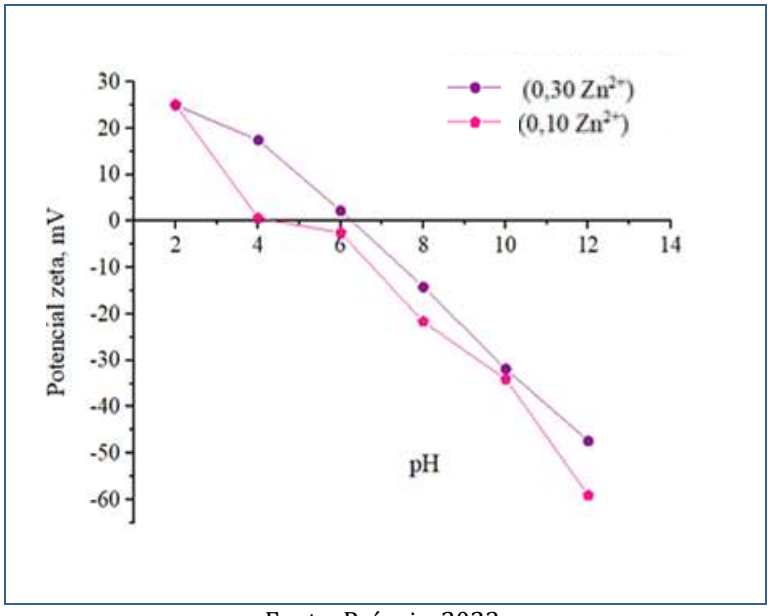


Fonte: Própria, 2023.

Como esperado, as melhores performances foram apresentadas para os catalisadores com menores concentrações de Zn^{2+} no sistema $Si_{1-x}Zn_xO_2$. Verificamos que as interações na superfície dos fotocatalisores adsorventes) com a solução herbicida (adsorvato) foram mais fortes em comparação com o ZnO e $Si_{0,70}Zn_{0,30}O_2$.

A análise do potencial zeta (Figura 5) indica que o ponto isoelétrico (PIE) da amostra $Si_{0,90}Zn_{0,10}O_2$ ocorre em pH 4, enquanto a composição com maior teor de Zn^{2+} ($Si_{0,70}Zn_{0,30}O_2$) apresenta PCZ próximo a pH 6. De acordo com a literatura, superfícies apresentam carga positiva em pH < PCZ, favorecendo a adsorção de ânions, e carga negativa em pH > PCZ, favorecendo cátions.

Figura 5. Comportamento do potencial zeta do sistema SiO_2-ZnO nas concentrações de 0,10 e 0,30 de Zn^{2+} com variação de pH.



Fonte: Própria, 2023.

Para a solução de glifosato (pH 4,4), a amostra com menor teor de Zn^{2+} apresenta superfície positivamente carregada, promovendo maior atração eletrostática com as espécies aniônicas do poluente e, consequentemente, melhor desempenho fotocatalítico. Em contrapartida, a amostra com maior teor de Zn^{2+} possui superfície menos favorável à interação com o glifosato, o que explica sua menor eficiência na degradação.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os testes fotocatalíticos com o herbicida glifosato nas concentrações de 10 e 20 ppm, as amostras de SiO_2 puro e 0,10 em mol de Zn^{2+} apresentaram melhor eficiência fotocatalítica com tempo reacional de 4 horas, com eficiência de 86,2% e 93,6%, respectivamente. Para a concentração de 20 ppm para solução do herbicida, como esperados em relação a eficiência dos catalizadores SiO_2 puro e 0,10 em mol de Zn^{2+} para 4 horas de reação foram de 56,51% e 82,71% respectivamente. Os resultados fotocatalíticos corroboram com o estudo do potencial zeta, uma vez que o glifosato tem comportamento zwitterrion, ou seja, ele pode ter comportamento ácido ou básico, dependendo do meio onde se encontra, sugerindo que a superfície do catalisador esteja carregada positivamente e a solução do glifosato negativamente, favorecendo maior atração eletrostática entre as partículas e a solução do poluente.

REFERÊNCIAS

[1] AHMED, S. N.; HAIDER, W. Heterogeneous photocatalysis and its potential applications in water and wastewater treatment: A reviewNanotechnology, agost. 2018. DOI: 10.1088/1361 6528/aac6ea

[2] AMORIM, J. S. Degradação de corante têxtil através de coluna permeável reativa de ferro metálico. 2017. 41p. TCC (Bacharelado em Química) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, Pato Branco. Disponível em: http://riut.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/15408/1/PB_DAQUI_2017_1_4.pdf Acessado em: 09 out. 2022.

[3] ARAMENDIA, A. M. Catálisis heterogénea y Química Verde. Investigación Química. An. Quim. Anales RSEQ, 103(1), p. 30-37. Disponível em: file:///C:/Users/Asus/Dropbox/My%20PC%20(LAPTOP-OOS81B6V)/Downloads/Dialnet CatalisisHeterogeneaYQuimicaVerde-2260691.pdf Acessado em: 13 out. 2022.

[4] ARAÚJO, K. S.; ANTONELLI, R.; GAYDECZKA, B.; GRANATO, A. C.; MALPASS, G. R. P. Processos Oxidativos Avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. Revista Ambiental & Água, vol. 11, n. 2, jun, 2016. https://doi.org/10.4136/ambi-agua.1862

[5] ARAÚJO, B. A.; SOUZA, J. E. S.; SARMENTO, K. K. F.; REBOUÇAS, L. D.; MEDEIROS, K. M.; LIMA, C. A. P. Processos Oxidativos Avançados Aplicados no Tratamento de Efluentes da Produção de Membranas: revisão de literatura. Research, Society and Development, vol. 10, n. 4, e27210414253, 2021. http://dx.doi.org/10.33448/rsd v10i4.14253

[6] BANERJEE, S.; DIONYSIOU, D. D.; PILLAI, S. C. Self-cleaning applications of TiO_2 by photo-induced hydrophilicity and photocatalysis. Applied Catalysis B: Environmental, vol. 176-177, p. 396-428, out. 2015. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.03.058

[7] BARBALHO, D. S. T. Proposta: Síntese, caracterização e aplicação de catalisadores mistos contendo cobalto e cobre. 2007. 85f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade de Brasília: Instituto de Química, Brasília.

[8] BARBOZA, H. T. G.; NASCIMENTO, X. P. R.; FREITAS-SILVA, O.; SOARES, A. G.; DA COSTA, J. B. N. Compostos Organofosforados e seu Papel na Agricultura. Revista Virtual de Química, vol. 10, n. 1, (no prelo), 2018. Disponível em: http://static.sites.sbq.org.br/rvq.sbq.org.br/pdf/BarbozaNoPrelo.pdf. Acessado em: 30 set. 2022

[9] BERNARDES, Arthur Alaím et al. Materiais SiO2-TiO2 para a degradação fotocatalítica de diuron. Química Nova, v. 34, p. 1343-1348, 2011.

[10] BUENO, R. T.; LOPES, O. F.; CARVALHO, K. T. G.; RIBEIRO, C.; MOURÃO, H. A. J. L. Semicondutores heteroestruturados: uma abordagem sobre os principais desafios para a obtenção e aplicação em processos fotoquímicos ambientais e energéticos. Química Nova, vol. 42, n. 6, jun. 2019. https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170372

[11] CARDOSO, T. S.; SANTOS, R. A.; COSTA, R. T. T.; AVIZ, E. O.; ARAÚJO, J. F.; SILVA, A. P.; FREITAS, M. C. C.; CORREIA, L. M. A review of the use of heterogeneous catalysts for the production of biodiesel. Brazilian Applied Science Review, vol. 4, n. 1, p. 240-276, 2020. DOI: https://doi.org/10.34115/basrv4n1-016

[12] CARLISLE, S. M.; TREVORS, J. T. Glyphosate in the environment. Water, Air and Soil Pollution, v. 39, p. 409-420, 1988.

[13] COELHO, E. R. C.; REIS, D. P. Ultrafiltração na remoção de glifosato e ácido aminometilfosfônico em águas de abastecimento. Engenharia Sanitária e Ambiental, vol. 26, n. 5, Set-Out 2021, p. 837-843. https://doi.org/10.1590/S1413-415220200101

[14] COUTINHO, C. F. B.; MAZO, L. H. Complexos Metálicos com o Herbicida Glifosato: Revisão. Química Nova, vol. 28, n. 6, 2005. Disponível em: http:// www.monsanto.com/global/br/produtos/pages/seguranca-glifosato.aspx. Acesso em: 24 Out. 2022

[15] DIAS, F. F.; SILVA, P. B. V.; SANTOS, A. F. M.; ANDRADE, J. G. P.; ALBUQUERQUE, I. L. T. Tratamento de efluente têxtil através de processo oxidativo avançado (H2O2/TiO2/UV). Revista Geama, vol. 4, n. 3, 004-009, set. 2018. Disponível em: https://journals.ufrpe.br/index.php/geama/article/view/2100/482482710

[16] FUNKE, T.; HAN, H.; HEALY-FRIED, M. L.; FISCHER, M.; SCHONBRUNN, E. Molecular basis for the herbicide resistance of Roundup Ready crops. PNAS, v. 103, n. 35, p. 1301-1305, 2006. DOI: 10.1073/pnas.0603638103

[17] GIRALDI, T. R.; SWERTS, J. P.; VICENTE, M. A.; MENDONÇA, V. R. de.; PARIS, E. C.; RIBEIRO, C. Utilização de partículas de ZnO:Mn para degradação do azul de metileno por processo de fotocatálise. Cerâmica [Internet]. 2016, oct; 62 (364): 345-50. Available from: https://doi.org/10.1590/0366-69132016623642000

[18] GOMES, L. S.; FURTADO, A. C. R.; SOUZA, M. C. A Sílica e suas Particularidades. Revista Virtual de Química, vol. 10, n. 4, agosto 2018. Disponível em: http://static.sites.sbq.org.br/rvq.sbq.org.br/pdf/v10n4a19.pdf

[19] GREEN, M. L.; GUSEV, E. P.; DEGRAEVE, R.; GARFUNKEL. Ultrathin (,4nm) SiO2 and Si-O-N gate dielectric layers for silicon microelectronics: Understanding the processing, structure and physical and electrical limits. Journal of Applied Physics, vol. 90, n. 5, 2001. https://doi.org/10.1063/1.1385803

[20] HANKE, I.; WITTMER, I.; BISCHOFBERGER, S.; STAMM, C.; SINGER, H. Relevance of urban glyphosate use for surface water quality. Chemosphere, v. 81, n. 3, p. 422-429, 2010. » https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010. 06.067

[21] HESS, S. C.; NODARI, R. O. Glifosato, o maior dos venenos. Ensaios Sobre Poluição e Doenças No Brasil, 1ª ed, São Paulo, p. 151-163, 2018.

[22] INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS (IBAMA). Relatórios de comercialização de agrotóxicos 2016. Disponível em: Disponível em: http://www.ibama.gov.br/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de agrotoxicos#sobreosrelatorios » http://www.ibama.gov.br/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de agrotoxicos#sobreosrelatorios

[23] JAWORSKI, E. G. Mode of action of N-Phosphonomethylglycine: inhibition of aromatic amino acid biosynthesis. J. Agric. Fd. Chem., v. 20, p. 1195- 1198, 1972. Disponível em: https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jf60184a057

[24] JONI *et al* 2018 *J. Phys.: Conf. Ser.* **1080** 012042 **DOI** 10.1088/1742-6596/1080/1/012042

[25] JUGULAM, M.; SHYAM, C. Non-Target-Site Resistance to Herbicides: Recent Developments. Plants. 8 (10), 417, October 2019. https://doi.org/10.3390/plants8100417

[26] KIFFER, K. P. Remoção do Clonazepam em águas para consumo humano por Processos Oxidativos Avançados (POAs). 2019. 99f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos) – Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro/RJ.

[27] KOŁODZIEJCZAK-RADZIMSKA, A.; JESIONOWSKI, T. Zinc Oxide - From Synthesis to Application: A Review. Materials, vol. 7, p. 2833-2881, 2014. DOI: https://doi.org/10.3390/ma7042833

[28] LI, X.; CAO, Z.; ZHANG, Z.; DANG, H. Surfacemodification in situ of nano-SiO2 and its struture and tribological Properties. Applied Surface Science, vol. 252, p. 7856-7861, 2006. DOI: 10.1016/j.apsusc.2005.09.068

[29] MESNAGE, R.; FERGUSON, S.; BRANDSMAN, I.; MOELIJKER, N.; ZHANG, G.; MAZZACUVA, F.; CALDWELL, A.; HALKET, J.; ANTONIOU, M. N. The surfactante co formulant POEA in the glyphosate-based herbicide RangerPro but not glyphosate alone causes necrosis in Caco-2 and HepG2 human cell lines and ER stress in the ToxTracker assay. Food and Chemical Toxicology, Elsevier, vol. 168, October 2022. https://doi.org/10.1016/j.fct.2022.113380

[30] MORAES, P. V. D.; ROSSI, P. Comportamento Ambiental do Glifosato. Scientia Agraria Parnaensis, vol. 9, n. 3, p.22-35, 2010. Disponível em: http:// www.monsanto.com/global/br/produtos/pages/seguranca-glifosato.aspx . Acesso em: 24 out. 2022.

[31] NASCIMENTO, J. L. A; CHANTELLE, L.; DOS SANTOS, I. M. G; MENEZES DE OLIVEIRA, A. L; ALVES, M. C. F. A Influência dos Métodos de Síntese e Condições Experimentais nas Propriedades Fotocatalíticas do SnO2: Uma revisão. Catalisadores, 2022, 12, 428. https://doi.org/10.3390/ catal12040428

[32] NUNES, A. P. B. (2011) Sintese, caracterização e aplicações de fotocatalisadores de TiO2 nanoestruturados. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. http://hdl.handle.net/10183/40483

[33] PECHINI, M. P. Method of preparing lead and alcaline earth titanates and niobates and coating methods using the same to form a capacitor. U. S. Patent 3,330,697, July 11, 1967.

[34] PEIXOTO, E. M. A. Elemento Químico – Silício. Química Nova na Escola, n. 14, nov. 2001. Disponível em: Silicio (sbq.org.br). Acesso em: 22 de out. 2022

[35] PIGNATI, W. A.; LIMA, F. A. N. S.; LARA, S. S.; CORREA, M. L. M.; BARBOSA, J. R.; LEÃO, L. H. C.; PIGNATI, M. G. Distribuição espacial do uso de agrotóxicos no Brasil: uma ferramenta para a vigilância em saúde. Ciência & Saúde Coletiva. 22 (10). Out 2017. https://doi.org/10.1590/1413-812320172210.17742017

[36] RIBEIRO, J. P., ABDALA NETO, E. F., PARENTE, T. C., NASCIMENTO, R. F., BARROS, A. L., OLIVEIRA, A. G., & BARROS, F. C. F. Princípios Básicos. (2017). Processos Oxidativos Avançados: Fundamentos e Aplicações em Matrizes Ambientais. Imprensa Universitária, 11-40. Disponível em: http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/32127

[37] RODRIGUES, M. H. M.; SOUSA, P. A. R.; BORGES, K. C. M.; COELHO, L. M.; GONÇALVES, R. F.; TEODORO, M. D.; MOTTA, F. V.; NASCIMENTO, R. M.; JÚNIOR, M. G. 'Enhanced degradation of the antibiotic sulfamethoxazole by heterogeneous photocatalysis using $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{2-\delta}/TiO_2$ particles'. Journal of Alloys and compounds, vol. 808, n. 5, nov. 2019. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.151711

[38] SALAHUDDIN, N. A.; EL-KEMERY, M.; IBRAHIM, E. M. Synthesis and Characterization of ZnO Nanoparticles via Precipitation Method: Effect of Annealing Temperature on Particle SIZE. Nanoscience and Nanotechnology, vol. 5, n. 4, p. 82-88, 2015. doi:10.5923/j.nn.20150504.02

[39] SHARMA, R. K.; KUMAR, D.; GHOSE, R. Synthesis of nanocrystalline ZnO-NiO mixed metal oxide powder by homogeneous precipitation method. Ceramics International, vol. 42, p.4090-4098, 2016. DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.06.288

[40] SILVA, A. K.; LIÃO, L. M.; SABÓIA-MORAIS, S. M. T.; NETO, F. G.; ECHEVERRÍA, A. R. Glifosato: um problema da ciência e da tecnologia para a sociedade. Indagatio Didactica, vol. 11, n. 2, 10 out, 2019. DOI: https://doi.org/10.34624/id.v11i2.5881

[41] SIVASAMY A, CHEAH KY, FORNASIERO P, KEMAUSUOR F, ZINOVIEV S, MIERTUS S. Catalytic applications in the production of biodiesel from vegetable oils. ChemSusChem. 2009;2(4):278-300. DOI: 10.1002/cssc.200800253. PMID: 19360707.

[42] SKUJA, L., OLLIER, N., KAJIHARA, K., & SMITS, K. (2019). Criação de defeitos pontuais característicos do vidro em SiO2 cristalino por elétrons de 2,5 MeV e por nêutrons rápidos. Journal of Non-Crystalline Solids , 505 , 252-259.

[43] SOLOMON, K. R.; THOMPSON, D. G. Ecological risk assessment for aquatic organisms from over-water uses of glyphosate. Journal of Toxicology and Environmental Health B, Philadelphia, v.6, n.3, p.211-246, 2003.

[44] SOUZA ET AL. Isolation and selection of Glyphosate herbicide tolerant fungi. Research, Society and Development, v. 11, n.1, e31411124782, 2022. DOI: http://dx.doi.org/10.33448/rsd-v11i1.24782

[45] SKUJA, L., OLLIER, N., KAJIHARA, K., & SMITS, K. (2019). Criação de defeitos pontuais característicos do vidro em SiO_2 cristalino por elétrons de 2,5 MeV e por nêutrons rápidos. Journal of Non-Crystalline Solids, 505, 252-259.

[46] TERZIEV, VENELIN.; PETKOVA-GEORGIEVA, STOYANKA. Problemas de saúde humana e classificação dos pesticidas mais tóxicos. IJASOS- International E-Journal of Advances in Social Sciences, Vol. V, Edição 15, dezembro de 2019, Disponível em SSRN: https://ssrn.com/abstract=3513837 ou http://dx.doi.org/10.2139/ssrn.3513837

[47] VALADARES, Anderson; SALES, Fábio Henrique Silva. Síntese de NiO-ZnO por método da combustão em etapa única para fotodegradação do corante verde malaquita. Cerâmica Industrial, v. 27, n. 1, p. 1-11, 2023.

[48] VARGAS DE LA VEGA, Karla Andrea et al. Sistema híbrido de eliminación de azul de metileno em água mediante fotocatálisis con ZnO/SiO_2 seguido de biodegradación bacteriana. 2021. Trabalho de Conclusão de Curso. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.

[49] VARNAGIRIS S, et al. A combinação de simultâneo tratamento de plasma com deposição de nanopartículas de Mg, Técnica para melhor germinação de sementes de feijão mungo. Pró – cesses 2021; 8(12):1-12.

[50] YOKOYAMA, L.; NEGREIRA, A. A. H. Degradação do herbicida glifosato em água por aplicação de Processo Oxidativo Avançados. 16º Congresso Nacional do Meio Ambiente, vol. 11, n. 1, 2019. Disponível em: http://www.meioambientepocos.com.br/Trabalhos%20Cient%C3%ADficos/Qu%C3%ADmica%20Ambiental/260.%20Degrada%C3%A7%C3%A3o%20do%20herbicida%20glifosato%20em%20%C3%A1gua.pdf.

[51] ZOU, W.; ZHU, J.; SUN, Y.; WANG, X. Depositing ZnO nanoparticles onto graphene in a polyol system, Materials Chemistry and Physics, vol. 125, p. 617-620, 2011. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2010.10.008

Capítulo 9

Fotocatalisadores baseados em bentonitas modificadas com NiO e ZnO aplicadas na descoloração do corante aniônico vermelho de remazol

Ana Maria Gonçalves Duarte
Adriano Lima da Silva
Deoclecio Ferreira de Brito
Niéliton Gomes Moura

Resumo: A contaminação de corpos hídricos por efluentes têxteis configura-se como um dos principais problemas ambientais contemporâneos, sobretudo em decorrência do elevado volume descartado e do potencial tóxico. O objetivo deste trabalho foi sintetizar fotocatalisadores baseados em argilas bentonitas modificadas com NiO e ZnO e avaliar sua aplicação na fotodescoloração do corante aniônico vermelho de remazol. Os fotocatalisadores foram sintetizados pelo método de coprecipitação, seguido de calcinação. Foram preparados fotocatalisadores contendo as fases ativa (NiO e ZnO), calcinados a 500 °C por 3 horas, resultando nos materiais NiO-Bent e ZnO-Bent. Os ensaios fotocatalíticos foram conduzidos em reator equipado com lâmpadas de radiação UVC, sendo a eficiência de descoloração monitorada por espectroscopia UV-Vis. A caracterização dos fotocatalisadores foi realizada por difração de raios X (DRX) e fluorescência de raios X (FRX). Os resultados evidenciaram a formação eficiente dos fotocatalisadores pelo método empregado. Os difratogramas de DRX dos materiais sintetizados apresentaram, além dos picos característicos da bentonita, reflexões atribuídas às fases NiO no material NiO-Bent e ZnO no material ZnO-Bent. A análise por FRX confirmou a incorporação dos óxidos, com teores de 2,97% de NiO e 3,09% de ZnO. A atividade fotocatalítica foi avaliada considerando parâmetros como tempo de contato, concentração de fotocatalisador e pH do meio. Nos ensaios de fotodegradação do corante vermelho de remazol, os materiais apresentaram elevada eficiência, atingindo 99,2% para NiO-Bent e 93,81% para ZnO-Bent em meio ácido, evidenciando o potencial promissor para aplicação no tratamento de efluentes.

Palavras-Chave: Argilominerais; Fotocatálise heterogênea; Óxidos metálicos.

1. INTRODUÇÃO

A contaminação de corpos aquáticos é um dos grandes problemas na sociedade atual, principalmente devido à geração de efluentes de origem doméstica e industrial que respondem por grande parte da carga poluidora (Mohammed, 2024).

A liberação de corantes sintéticos provenientes de indústrias têxteis no meio ambiente, na ausência de tratamento adequado, provoca sérios impactos sobre os recursos hídricos e, por conseguinte, sobre os ecossistemas aquáticos. Estima-se que cerca de aproximadamente 20% dos corantes são perdidos para ambientes aquáticos durante os processos de coloração industrial (Gul, 2023), causando a redução da penetração da luz solar na coluna d'água, comprometendo o processo de fotossíntese. Ademais, devido à sua elevada toxicidade, representam riscos significativos à saúde humana após exposição, podendo causar anemia, alterações neurológicas e até o desenvolvimento de câncer (Gao, 2022).

A literatura relata a descoberta acidental do primeiro corante sintético por William Henry Perkin em 1856, o qual encontrou aplicações em diferentes indústrias, como a têxtil, de papel e celulose, de plásticos e de tratamento de couro (Kumar et al., 2018). Desde então, cerca de 10.000 corantes diferentes foram sintetizados e em 2021 a produção anual de corantes foi estimada em 1,3 milhões de toneladas (Xavier et al., 2021). A produção científica acerca dos corantes têxteis apresenta elevada complexidade, uma vez que um mesmo corante pode ser designado por diferentes nomenclaturas (Gul, 2023). De acordo com Zanoni (2016), a forma mais adequada de identificação desses compostos baseia-se em sua estrutura química, especialmente no grupo cromóforo.

O corante vermelho Remazol RB é um composto químico que possui o grupo funcional azo (-N=N-) como parte de sua estrutura cromófora, o qual se encontra, em geral, ligado a anéis benzênicos ou naftalênicos, podendo também estar associado a outros sistemas aromáticos heterocíclicos (Hunger, 2007). Os corantes pertencentes a essa classe apresentam elevada recalcitrância, ou seja, são resistentes a diversos processos de tratamento, em decorrência da sua complexa estrutura molecular requerendo que métodos alternativos, suficientemente capazes de sanar as deficiências existentes nos métodos de tratamento convencionais, sejam desenvolvidos.

Considerando a necessidade de desenvolver estratégias capazes de mitigar ou eliminar os impactos adversos ao meio ambiente e aos organismos que dele dependem, diversas técnicas têm sido investigadas para a remoção de corantes presentes em águas residuais. Entre essas, destacam-se a adsorção, a ozonização, a nanofiltração, a coagulação e a fitorremediação, entre outras (Ashraf, 2023). No entanto, tais métodos convencionais apresentam limitações significativas, como elevados custos operacionais, complexidade de aplicação, caráter destrutivo e a conversão dos poluentes em lodo (Gul, 2023). Ademais, a elevada estabilidade estrutural aromática desses corantes dificulta ainda mais sua remoção, restringindo a eficiência dessas abordagens.

Diante desse cenário, os processos oxidativos avançados (POAs), entre eles a fotocatálise heterogênea, têm se destacado, nas últimas décadas, como uma alternativa promissora, uma vez que são capazes de degradar uma ampla variedade de poluentes orgânicos e inorgânicos (Tian et al., 2018). As reações fotocatalíticas heterogêneas apresentam muitas vantagens, como por exemplo, o uso da luz solar, um recurso sustentável; a alta velocidade de reação e baixo consumo de energia na oxidação fotocatalítica heterogênea; condições de reação mais brandas do que as da catálise térmica tradicional, quando comparadas com tecnologias de tratamento convencionais (Wang et al., 2018).

Esses processos baseiam-se em tecnologias que promovem a mineralização de compostos orgânicos e a oxidação de espécies inorgânicas por meio do uso de catalisadores semicondutores, como óxidos metálicos e sulfetos. Tais materiais, quando ativados por radiação solar ou artificial, atuam em processos de fotodegradação, convertendo os poluentes em substâncias mais simples e potencialmente menos nocivas ao meio ambiente (Dezotti, 2008).

O uso de óxidos metálicos de transição são alvo de intensa investigação teórica e experimental em virtude de suas propriedades físicas, alta versatilidade e variedade de aplicações, sendo aplicados puros ou suportados em outros materiais. A argila bentonita vem sendo bastante estudada na literatura como suporte para impregnação de óxidos em virtude de suas propriedades, estabilidade e de sua estrutura em camadas propiciar uma forte interação com a estrutura dos óxidos, tornando-a um excelente suporte catalítico (Gebrye et al., 2025).

A Bentonita é uma argila que apresentam em sua constituição, no mínimo 50% de argilominerais do grupo das esmectitas, especialmente a montmorillonita (Bergaya *et al.*, 2013). Na sua forma bruta apresenta estrutura e propriedades específicas como, alta área superficial específica, porosidade, estabilidade térmica, capacidade de troca catiônica (CTC), entre outras que são essenciais ao uso como adsorventes e suporte catalíticos (Oliveira et al., 2025). A montmorillonita é um filossilicato 2:1 com composição de meia-célula $Si_4(Al_{2-y}Mg_y)O_{10}(OH)_2(M^{n+})_{y/n}$ $.mH_2O$), em que M^{n+} pode ser Na^+, K^+ ou Ca^{2+} (Bergaya; Jaber e Lambert, 2011). Além disso, é abundante na natureza, de fácil manuseio, baixo custo e não tóxica para humanos (Brito et al., 2018; Ulu et al., 2022).

Destaca-se sua versatilidade de modificação, podendo ser aplicada em diferentes processos de remoção e/ou degradação de poluentes, além da possibilidade de obtenção de materiais com diferentes propriedades e aplicabilidade (Bergaya; Jaber e Lambert, 2011).

Diante o exposto, o objetivo desse estudo foi sintetizar e caracterizar fotocatalisadores inorgânicos/inorgânicos baseados em bentonitas, tipo de argila abundante no estado da Paraíba, modificadas com NiO e ZnO para aplicação na fotodegradação de corante aniônico vermelho de remazol RB, analisando parâmetros que podem influenciar no processo de fotodegradação do corante.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

Com o aumento populacional nas últimas décadas, o desenvolvimento da atividade industrial cresceu desordenadamente e com ele, a produção de resíduos prejudiciais ao meio ambiente. Contaminantes de preocupação emergente como sabonetes, detergentes, antissépticos, metabólicos, retardantes de chamas, aditivos industriais/agrícolas, corantes, esteroides e hormônios são novos exemplos de poluentes que precisam de rápido tratamento devido suas características recalcitrantes e tóxicas (Khader et. al, 2024). O tratamento desses poluentes abrange uma série de processos que incluem métodos físicos, químicos e biológicos.

Dentre os diversos métodos empregados na remediação de águas residuais, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) têm se destacado em virtude de sua elevada eficiência e da capacidade de promover a mineralização de poluentes orgânicos por meio do uso de semicondutores constituídos por óxidos metálicos (Boczkaj, 2017). Esses processos podem ser classificados em homogêneos e heterogêneos, sendo caracterizados pela geração de radicais reativos, com ou sem a incidência de radiação ultravioleta (Cervantes, 2009). Nesse contexto, os processos que utilizam catalisadores semicondutores aplicados à fotodegradação de poluentes são denominados processos heterogêneos, também conhecidos como fotocatálise heterogênea (ElbaDawy et al., 2023).

A fotocatálise heterogênea tem recebido significativa atenção nas últimas três décadas como uma alternativa promissora para o tratamento de águas contaminadas por compostos orgânicos tóxicos e por determinados íons metálicos (Yadav, 2022). Seu princípio está baseado na absorção de fótons de energia igual ou superior ao do band gap do semicondutor para que aconteça a excitação dos elétrons (e^-) da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), dando origem a um par elétron/buraco (e_{bc}-/h_{bv}^+) (Honorio et al., 2020). Os pares elétron-buraco fotogerados podem permitir a recombinação ou migração para superfície do semicondutor e promover a reações de oxidação-redução (Kumar et al., 2019).

Quando a energia do fóton ultrapassa a lacuna de energia do semicondutor, os elétrons são estimulados da banda de valência para a banda de condução, e buracos são criados. Para produzir OH•, ânion superóxido (O_2•-) e radicais peróxido (•OOH), os elétrons ativos e buracos na banda de valência e na banda de condução devem reagir com água. Esses radicais oxidam muitos poluentes para produzir CO_2 e H_2O (Pimenta 2021). Dessa forma, essa tecnologia tem se consolidado como uma alternativa viável para a mitigação de problemas ambientais, superando diversas limitações dos métodos convencionais de tratamento de água, tais como adsorção, separação por membranas, sedimentação química e bioprocessos (Sahu, 2024).

Óxidos metálicos semicondutores, como o óxido de zinco (ZnO) e o óxido de níquel (NiO), têm sido amplamente investigados na literatura devido ao seu elevado desempenho em processos fotocatalíticos. O óxido de níquel (NiO) é um semicondutor do tipo p, possui boa estabilidade térmica e química com bandas que variam de 3,6 eV a 4,0 eV e suas propriedades são muito úteis para aplicações nas áreas de fotocatálise, de baterias, eletrocrômicas e de detecção química, o que têm atraído crescente interesse tecnológico e industrial (Thomas et al., 2014).

O ZnO têm sido amplamente investigados na literatura devido ao seu elevado desempenho em processos fotocatalíticos. Ele destaca-se por apresentar ampla banda proibida (~3,37 eV), alta mobilidade eletrônica, boa estabilidade química e elevada capacidade de geração de pares elétron-lacuna sob irradiação UV, favorecendo a formação de espécies reativas, como radicais hidroxila (•OH), responsáveis pela degradação de poluentes orgânicos (Udaondo et al., 2026). Essas características conferem a esse material grande potencial para aplicação em diversos setores industriais, incluindo sistemas de liberação controlada de fármacos, sensores ambientais e reforço de compósitos, entre outros. Entretanto, a morfologia das partículas constitui um fator determinante para o desempenho e a adequação do material a essas diferentes aplicações (Gouvêa et al., 2022).

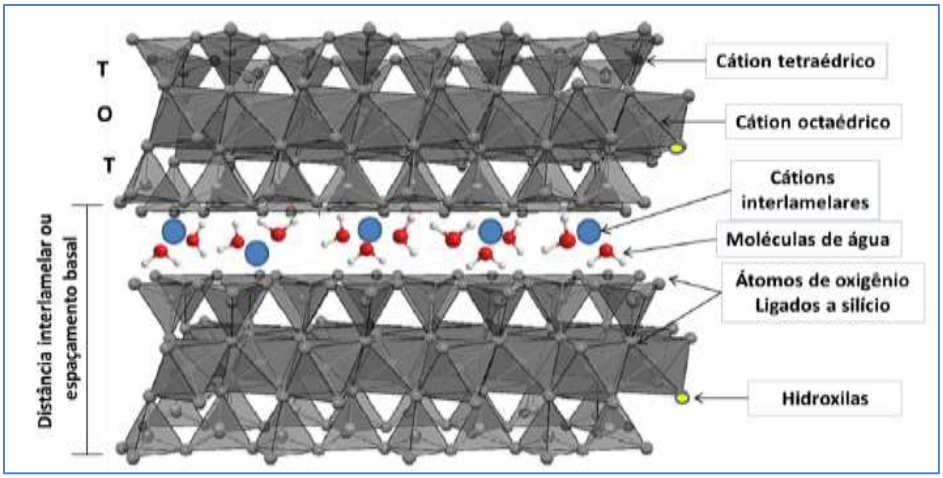
A dispersão desses óxidos sobre matrizes de argilas, como bentonita, tem sido amplamente explorada, uma vez que esses suportes apresentam alta área superficial, capacidade de troca catiônica e propriedades adsortivas, favorecendo a ancoragem dos semicondutores, melhorando a dispersão das fases ativas e promovendo maior interação com os poluentes, o que resulta em sistemas híbridos com desempenho fotocatalítico superior.

2.2. BENTONITAS

As bentonitas são argilas obtidas pela desvitrificação e alteração química de cinzas vulcânicas em ambientes alcalinos com circulação restrita de água. São constituídas predominantemente pelo argilomineral montmorillonita do grupo das esmectitas (Machado *et al*., 2018). A maioria das bentonitas naturais surgiram pela alteração de material ígneo, um fenômeno que levou a dois diferentes tipos de depósitos de bentonita, um de alteração de cinzas vulcânicas de grão fino e outro resultante de alteração hidrotermal de rochas vulcânicas ácidas (Porta, 2011). A bentonita é abundante na natureza, de fácil manuseio, baixo custo e não tóxica para humanos (Brito et al., 2018; Ulu et al., 2022).

A montimorillonita, principal argilomineral da bentonita, é um filossilicato lamelar e entre as lamelas (região interlamelar) pode-se encontrar diferentes tipos de cátions hidratados que modificam a interação entre elas. O cátion predominante determina as propriedades finais da bentonita, sendo utilizado como critério de classificação (Machado *et al*., 2018). A presença do cátion Na^{+} na bentonita sódica permite uma maior expansão do espaçamento basal, o que favorece maior adsorção de água e maior facilidade de intercalação de espécies modificadoras, se comparado ao cátion Ca^{2+} presente na bentonita cálcica (Barast *et al*., 2017). A representação da estrutura da montmorillonita está ilustrada na Figura 1.

Figura 1 Representação da estrutura da montmorillonita.



Fonte: Adaptado de Bergaya *et al.*, (2011).

Segundo Brigatti *et al*. (2013), a bentonita apresenta características peculiares dentre as quais vale destacar a capacidade de expandir várias vezes o seu volume na presença de umidade, em especial, as bentonitas sódicas. Sua composição apresenta ainda outros tipos de argilominerais como caulinita, ilita, clorita, mica, matérias primas não plásticas a exemplo do quartzo, feldspato e calcita (Gong *et al.,* 2016).

Segundo Hassane *et al.* (2015), a variedade de aplicações industriais de bentonitas se deve a características como alta porosidade, cargas resultantes das substituições nas camadas, granulometria das partículas, flocos finos, elevada área superficial específica, grande capacidade de troca catiônica, estabilidade térmica, estabilidade mecânica, sítios ativos e viabilidade econômica (NGULUBE *et al*., 2017), despertando o interesse científico e tecnológico para este tipo de material.

2.2.1. BENTONITAS MODIFICADAS COM ÓXIDOS METÁLICOS

A busca por novos materiais tem conduzido ao desenvolvimento de estudos a partir da síntese e formação de híbridos de materiais orgânicos e/ou inorgânicos para suprir a escassez de materiais com propriedades mecânicas, elétricas, ópticas, térmicas e outras similares ou superiores aos materiais convencionais, originando materiais com novas aplicações. Nesse contexto, os óxidos metálicos estão sendo utilizados em várias pesquisas juntamente com o uso de argilas e/ou aluminossilicatos para a formação de híbridos e até mesmo como fase ativa sobre as superfícies argilosas (Kumar et al., 2019).

Deve-se salientar que este tipo de modificação depende de algumas variáveis, como por exemplo, o método de síntese que será utilizado, as propriedades das partículas, bem como a natureza das substâncias ativas, dentre outras. Além disso, segundo os estudos de Motshekga et al., (2015) e Jiang et al. (2018) é necessário verificar se ocorre a geração das formas ativas do metal, o qual após a síntese e a secagem o material deverá ser submetido à calcinação para a efetiva formação da fase do óxido. A incorporação de óxido metálicos em bentonitas pode ocorrer por meio de alguns métodos, como impregnação (Ahmad *et al*., 2017), redução da fase líquida (Yu *et al*., 2020), precipitação (Szostak; Banach, 2019), coprecipitação (Babu e Antony, 2019), hidrotérmico (Farias *et al.,* 2015), dentre outros.

A coprecipitação, método utilizado neste trabalho, é um método simples e de baixo custo, pois baseia-se apenas em uma reação química entre o sal precursor e o mineralizante sob aquecimento e agitação. Este método concede um material de alta pureza através de uma rota limpa, sem a necessidade de solventes orgânicos perigosos (Yang et al., 2019). Por exemplo, para obter nanopartículas de NiO sais de Ni^{2+} a partir de precursores como cloretos, nitratos e acetatos são adicionados ao meio da reação na presença de uma base. As soluções de cátions e ânions são misturadas sob agitação constante para precipitar o hidróxido do metal e, em seguida, secas e posteriormente calcinadas para a formação do óxido. Vários processos ocorrem simultaneamente na coprecipitação, como: nucleação inicial, crescimento, engrossamento, aglomeração e maturação. A liberação controlada de ânions e cátions regula a nucleação e a cinética de crescimento de partículas, o que facilita a síntese de nanopartículas monodispersas (Das, 2023).

O método de coprecipitação vem sendo amplamente utilizado na síntese de fotocatalisadores heterogêneos à base de óxidos metálicos devido à sua simplicidade operacional, baixo custo e elevada reprodutibilidade. Trata-se de uma técnica que permite

a precipitação simultânea de íons metálicos a partir de soluções precursoras, favorecendo a formação de materiais com composição uniforme e propriedades físico-químicas ajustáveis por meio de parâmetros experimentais, como pH e temperatura (Daramola et al., 2025).

Uma vantagem significativa da coprecipitação é a possibilidade de obter partículas com elevada área superficial específica, característica essencial para aplicações fotocatalíticas, uma vez que superfícies maiores propiciam uma maior adsorção de espécies reagentes e, consequentemente, maior geração de sítios ativos para reações fotoinduzidas (Sobhani et. al., 2025). Estudos demonstram que materiais sintetizados por coprecipitação, exibem desempenho promissor na degradação de corantes em água, evidenciando a relevância dessa técnica para o desenvolvimento de materiais eficazes em tratamento de efluentes (Sobhani et. al., 2025).

3. MATERIAS E MÉTODOS

3.1. MATERIAIS

Para realização deste trabalho foram utilizados os seguintes materiais:

- **Bentonita:** Utilizou-se a bentonita sódica com capacidade de troca catiônica (CTC) de 88 cmol(+)/kg.
- **Sais precursores:** As soluções utilizadas no processo de formação dos fotocatalisadores foram preparadas utilizando-se os seguintes sais precursores, $Ni(NO_3)_2.6H_2O$ (Vetec, 99%), $Zn(NO_3)_2.6H_2O$ (Vetec, 98%) diluídos em água destilada;
- **Corante:** Foi utilizado como poluente orgânico o corante aniônico vermelho de remazol RB ($C_{25}H_{15}N_7O_{16}S_5Na_4Cl$, MM = 984,82 g/mol) fornecido por a Dye Star Company, Brasil;
- **Agente precipitante:** Utilizou-se uma solução de NH_4OH (Hidróxido de Amônio) 1mol/L.
- **Água destilada:** Foi utilizada água destilada para diluição dos sais precursores, preparação da solução de hidróxido de amônio e para expansão da argila bentonita.´

3.2. METODOLOGIA

3.2.1. PREPARAÇÃO DOS FOTOCATALISADORES NiO-Bent E ZnO-Bent

Foram conduzidas sínteses pelo método de coprecipitação, empregando-se quantidades estequiometricamente calculadas dos sais precursores de Ni e Zn, de modo que, após sua completa conversão aos respectivos óxidos (NiO e ZnO), estes correspondessem a 20% em massa do fotocatalisador final.

Inicialmente, foram empregados 3,2 g de bentonita previamente peneirada em malha de 200 mesh, a qual foi dispersa em 50 mL de água destilada. A suspensão resultante foi mantida em repouso por 1 h, a fim de promover a adequada expansão das lamelas da argila. Posteriormente, após o processo de expansão, o sistema foi submetido à agitação magnética a 60 °C por 30 min, utilizando um agitador magnético (SPLABOR, modelo SP-161).

Na segunda etapa, a massa dos sais precursores foi dissolvida em 50 mL de água destilada e adicionada lentamente à suspensão de bentonita previamente preparada, sob agitação magnética a 60 °C por 30 min. Em seguida, uma solução de NH_4OH (1 mol L^{-1}) foi adicionada gota a gota até que o pH do meio reacional atingisse aproximadamente 11, promovendo a coprecipitação dos íons Ni^{2+} e Zn^{2+} na forma de $Ni(OH)_2$ e $Zn(OH)_2$, respectivamente. A suspensão resultante foi mantida sob agitação contínua a 60 °C por 5 h, visando a completa formação dos hidróxidos sobre a matriz argilosa.

Na etapa final, o gel obtido em cada síntese foi separado por centrifugação e submetido a sucessivas lavagens com água destilada, a fim de remover subprodutos residuais da reação. Posteriormente, o material foi seco em estufa a 60 °C por 24 h, desaglomerado, peneirado em malha de 200 mesh e, por fim, calcinado a 500 °C por 3 h, visando a obtenção dos fotocatalisadores NiO-Bent e ZnO-Bent.

A caracterização dos fotocatalisadores foi realizada por diferentes técnicas. Os difratogramas de raios X (DRX) foram obtidos pelo método do pó em um difratômetro Shimadzu, modelo XRD6000, utilizando radiação CuKα (λ = 0,15406 nm), com varredura na faixa de 2θ de 1,5 a 70°, velocidade de 0,03° s^{-1} e voltagem de 2 kV. A composição química foi determinada por fluorescência de raios X (FRX), empregando um espectrômetro Shimadzu, modelo EDX-720, operando sob vácuo e com colimador de 10 mm.

3.2.2. CARACTERÍSTICAS DO CORANTE E MEDIDAS DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA

A atividade fotocatalítica do fotocatalisadores foi analisada a partir da descoloração do azo-corante vermelho de remazol, que apresenta fórmula molecular $C_{25}H_{15}N_7O_{16}S_5Na_4Cl$ e com absorbância máxima em 516 nm. Para a realização dos testes fotocatalíticos, foi utilizado uma câmera de radiação com três lâmpadas UVC (λ = 254 nm) com 30W de potência (para esse experimento, foi utilizado apenas uma lâmpada) e foram variados e estudados parâmetros que podem influenciar na atividade fotocatalítica.

Foram variados e estudados parâmetros que influenciam no processo fotocatalítico. O pH do meio foi variado nos valores de 3,0 (meio ácido), 6,3 (pHda própria solução do corante e 10 (meio básico). As concentrações utilizadas dos fotocatalisadores foram 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 e 1,0 g/L e os tempos de reação estudados foram 0,5 h, 1h, 2h, 3h, 4h, 5h e 12 h.

Após cada ensaio no reator fotocatalítico, as amostras foram centrifugadas por 15 min a 4000 rpm e feito a leitura da concentração do corante por espectroscopia de adsorção molecular na região do UV-Vis, utilizando um espectrômetro SHIMADZU, modelo UV-1800, com o comprimento de onda de 516 nm (região de maior absorção corante utilizado). O percentual de fotodegradação (%) foi calculado a partir da variação entre as concentrações iniciais e finais da solução do corante em mg/L (Equação 1).

$$\textbf{Degradação}\% = \frac{(C_0 - C)}{C_0} X\ 100 \qquad (1)$$

Onde, C_0 = concentração inicial do corante (mg/L), C = concentração final do corante (mg/L).

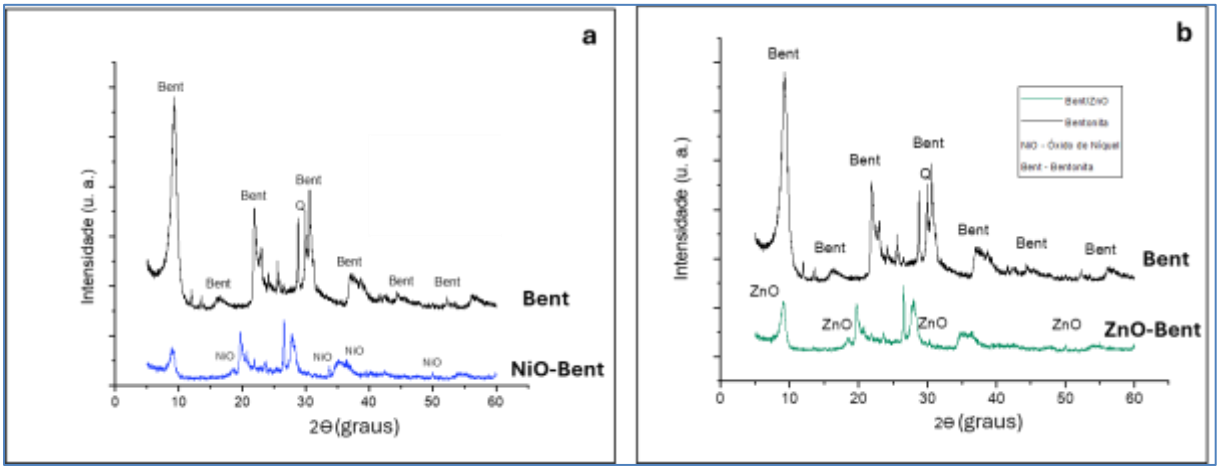
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. ANÁLISE POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

Os resultados obtidos para a Difração de Raios X da bentonita bruta e do fotocatalisador NiO-Bent são apresentados na figura 2a e para o fotocatalisador ZnO-Bent são apresentados na figura 2b.

As fases para a montmorillonita foram indexadas de acordo com o ficha ICDD 00-060-0318. Os padrões de DRX da bentonita bruta e dos fotocatalisadores apresentam reflexões características da esmectita em 2θ aproximadamente 7º, associada ao plano principal 001, o que corresponde a um espaçamento basal de 1,2 nm (TANGARAJ et al., 2017). Uma reflexão típica associada ao plano 060 foi observada em 62º (0,149 nm) e corresponde a uma amostra de argilomineral dioctaédrico (TANGARAJ et al., 2017).

Figura 2 Padrões de DRX para a bentonita bruta (Bent) e os fotocatalisadores (a) NiO-Bent e (b) ZnO-Bent.



Observa-se que em ambos os fotocatalisadores o pico principal (001) da montmorillonita se deslocou para valores maiores de 2θ indicando uma diminuição da distância interlamelar, provavelmente em consequência da saída de água dessa região devido ao processo de calcinação. A análise por difração de raios X indica que o fotocatalisadore NiO-Bent foi obtido de maneira satisfatória, evidenciando a incorporação de nanopartículas de NiO à estrutura da montmorillonita. Tal evidência é confirmada pela presença de picos característicos do óxido de níquel no difratograma do material sintetizado, os quais não são observados no padrão de DRX da bentonita pura, indicando a formação efetiva dos fotocatalisadores.

Conforme apresentado na figura 2b, os padrões de difração de raios X do fotocatalisador ZnO-Bent também exibem picos característicos do ZnO, sugerindo a formação do fotocatalisador ZnO-Bent. Os difratogramas de raios X (DRX), em ambos os fotocatalisadores, evidenciam uma redução significativa na intensidade dos picos característicos da montmorillonita, especialmente do pico basal (001), sugerindo diminuição da cristalinidade dessa fase, possivelmente em decorrência da formação dos fotocatalisadores e das alterações estruturais associadas. Entretanto, os picos atribuídos aos óxidos são bastante discretos, o que pode ser atribuído à uma elevada dispersão

desses óxidos sobre o suporte, resultando em sinais de baixa intensidade e, consequentemente, na predominância dos picos referentes à fase cristalina da bentonita (ZHU et al., 2019). Adicionalmente, nas regiões típicas de difração do NiO e ZnO, a bentonita também apresenta reflexões, o que pode levar à sobreposição de picos e dificultar a identificação inequívoca das fases, especialmente quando estas se encontram em baixas concentrações ou altamente dispersas.

4.2. ANÁLISES POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX)

Os resultados obtidos para a Fluorescência de raios X das amostras de bentonita bruta e NiO-Bent e ZnO-Bent são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 Composição química em porcentagem da bentonita e dos fotocatalisadores NiO-Bent e ZnO-Bent

Amostras	PF (%)	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	ZnO	CaO	SO_3	NiO	K_2O	Outros
Bentonita	18,6	52,98	18,35	3,96	2,47		0,01		-	0,22	3,41
NiO/Bent	2,32	58,63	25,25	3,23	5,10	-	1,05	0,41	**2,97**	0,44	0,60
ZnO/Bent	4,08	58,58	25,14	3,16	3,98	**3,09**	0,46	0,30	-	0,29	0,50

Verifica-se na Tabela 1 que a bentonita in natura não apresenta teores detectáveis de NiO e ZnO. Em contrapartida, os fotocatalisadores sintetizados exibem a presença desses óxidos em sua composição, evidenciando a eficácia do método de síntese empregado na incorporação das fases desejadas.

De acordo com os resultados de fluorescência de raios X (FRX), as quantidades de NiO e ZnO obtidas nos fotocatalisadores foram inferiores às proporções teóricas inicialmente planejadas (20%), calculadas com base na massa dos sais precursores. Foram determinados teores de 2,97% de NiO para o material NiO-Bent e de 3,09% de ZnO para o ZnO-Bent.

Esses resultados sugerem que a conversão dos sais precursores em seus respectivos óxidos não ocorreu de forma completa durante o processo de síntese. Ainda assim, a presença dos óxidos confirma a formação dos fotocatalisadores desejados, em concordância com as evidências obtidas por difração de raios X.

4.3. TESTES FOTOCATALÍTICOS

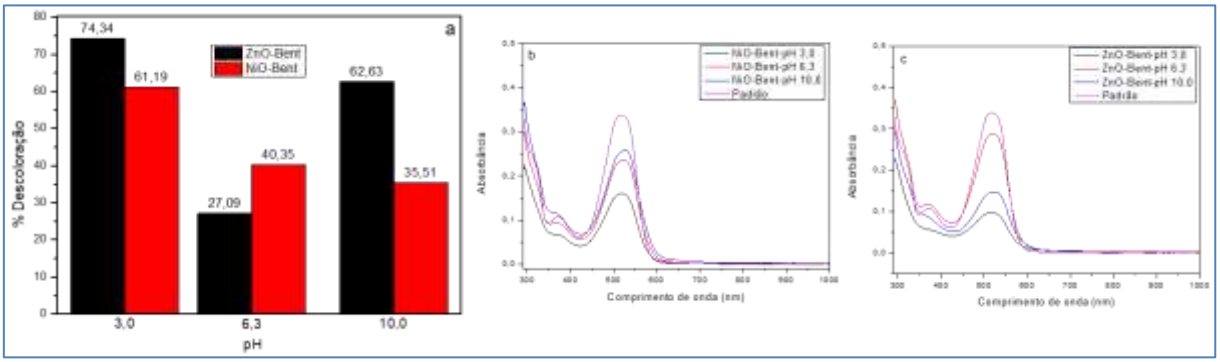
4.3.1. EFEITO DO pH DO MEIO

A literatura destaca que o pH exerce papel significativo em processos de adsorção e fotocatálise, uma vez que altera as cargas superficiais do fotocatalisador e da espécie poluente, influenciando o grau de protonação ou desprotonação do corante em diferentes condições de pH (Yunyan Zhu et al., 2023).

Para a determinação do pH mais apropriado, empregou-se uma concentração de 0,6 g/L de fotocatalisador em 50 mL de solução do corante, com concentração de 10 mg/L, ao longo de 12 horas de experimento. Os testes foram realizados sob diferentes condições de pH: 3,0 (meio ácido), 6,3 (pH natural da solução do corante) e 10,0 (meio básico). A

Figura 3a apresenta a porcentagem de descoloração do corante em função do pH do meio, enquanto a Figura 3b exibe os espectros de UV-Vis, evidenciando a diminuição da banda de absorção do corante em decorrência do processo fotocatalítico para o fotocatalisador NiO-Bent e a 3c para o ZnO-Bent.

Figura 3 Porcentagem de descoloração do corante em função do pH do meio (3a) e espectros de UV-Vis com decaimento da banda de absorção do corante com a aplicação do NiO-Bent (3b) e do ZnO-Bent (3c).



Verifica-se que as maiores eficiências na fotodegradação do corante vermelho de remazol foram obtidas em meio ácido (pH 3,0), destacando-se o desempenho do fotocatalisador ZnO-Bent, que apresentou eficiência em torno de 74,34%. Em seguida, para esse mesmo material, observa-se desempenho relevante em pH 10,0, com eficiência de 62,63%. Para o híbrido NiO-Bent, foi registrada uma eficiência fotocatalítica de 61,19% em pH 3,0.

Além disso, nota-se a redução da banda de máxima absorção em 516 nm quando comparada à solução padrão do corante, conforme evidenciado nas Figuras 3b e 3c, indicando que ambos os fotocatalisadores foram eficazes na descoloração do corante vermelho de remazol RB nas condições experimentais avaliadas.

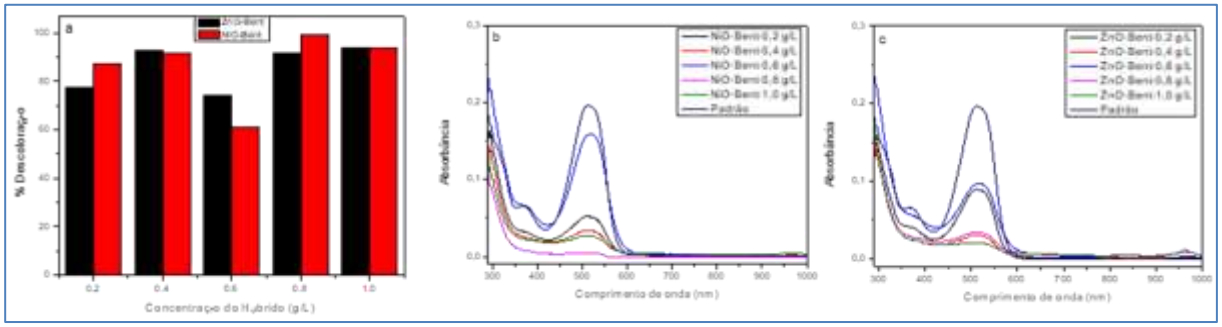
Em condições de pH ácido, a superfície dos fotocatalisadores tende a adquirir carga positiva, favorecendo a interação com espécies aniônicas. Dessa forma, as moléculas do corante vermelho de remazol, que apresentam grupos sulfônicos negativamente carregados e elevada solubilidade, são atraídas por forças eletrostáticas e se adsorvem com maior facilidade na superfície do catalisador. Esse comportamento contribui para o aumento da eficiência do processo fotocatalítico em valores baixos de pH (Lacerda et al., 2020).

4.3.2. EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DO FOTOCATALISADOR

Figura 4a apresenta a porcentagem de descoloração do corante em função da variação da concentração dos fotocatalisadores, enquanto a Figura 4b exibe os espectros de UV-Vis, evidenciando a diminuição da banda de absorção do corante em decorrência do processo fotocatalítico para o fotocatalisador NiO-Bent e a 4c para o ZnO-Bent. Para avaliar a influência da quantidade de fotocatalisador na descoloração do corante vermelho de remazol RB, variou-se a concentração em 0,2 g/L; 0,4 g/L; 0,6 g/L; 0,8 g/L e

1,0 g/L na solução do corante com concentração de 10mg/L, tempo de 12 h e pH do meio igual a 3,0.

Figura 4 Porcentagem de descoloração do corante em função da concentração dos fotocatalisadores (a) e espectros de UV-Vis com decaimento da banda de absorção do corante com a aplicação do NiO-Bent (b) e do ZnO-Bent (c).



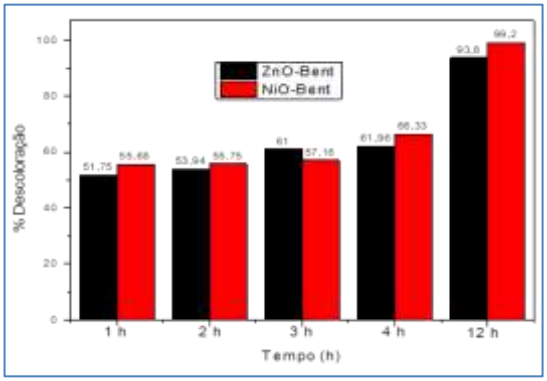
A maior eficiência fotocatalítica para o material NiO-Bent foi obtida na concentração de 0,8 g/L do fotocatalisador, atingindo 99,2% de remoção. Já para o fotocatalisador ZnO-Bent, o melhor desempenho foi observado na concentração de 1,0 g/L, com eficiência de 93,81%. Esses resultados evidenciam o elevado potencial de ambos os fotocatalisadores na fotodescoloração do corante vermelho de remazol RB.

4.3.3. EFEITO DO TEMPO DE FOTODESCOLORAÇÃO

A Figura 5 apresenta a influência do tempo na fotodescoloração do corante utilizando NiO-Bent (0,8 g/L) e ZnO-Bent (1,0 g/L), em solução do corante com concetração de 10 mg/L e pH do meio igual a 3,0, variando o tempo em 30 min, 1 h, 2 h, 3 h, 4 h e 12 h.

Os resultados obtidos mostram que, até o tempo de contato de 4 horas, não é possível atingir a mesma eficiência observada nos ensaios iniciais realizados em 12 horas, evidenciando a necessidade de avaliar intervalos de tempo mais longos para alcançar desempenhos semelhantes. Além disso, verifica-se que o aumento do tempo de contato está diretamente relacionado ao incremento da eficiência de fotodegradação para ambos os híbridos.

Figura 5 Percentual da fotodescoloração do corante vermelho de remazol RB em função do tempo.



Com base nos resultados obtidos, verificou-se que os fotocatalisadores sintetizados apresentaram atividade fotocatalítica significativa na descoloração do corante empregado neste estudo. Essa eficiência está associada às alterações estruturais promovidas pela incorporação dos óxidos na matriz da bentonita, a qual contribui para a melhoria da separação e mobilidade das cargas no interior da estrutura intersticial. Esse efeito favorece as reações de oxidação e reduz a recombinação dos pares elétron-lacuna entre o óxido e o suporte, potencializando o desempenho fotocatalítico (Belver et al., 2017).

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com base nos resultados obtidos, conclui-se que o método de coprecipitação foi eficiente na síntese dos híbridos NiO-Bent e ZnO-Bent, promovendo alterações estruturais na bentonita natural. Tais modificações foram evidenciadas pelo deslocamento do pico basal nos difratogramas de DRX, pela redução da cristalinidade do material e pela confirmação da incorporação dos óxidos por meio das análises de FRX. Esses resultados indicam a interação efetiva entre os óxidos metálicos e a matriz argilosa, contribuindo para a formação de materiais com propriedades diferenciadas.

Nos ensaios fotocatalíticos, verificou-se que o meio ácido (pH 3,0) proporcionou as melhores condições para a descoloração do corante, sendo observada eficiência máxima de 99,2% para o NiO-Bent na concentração de 0,8 g/L e de 93,81% para o ZnO-Bent na concentração de 1,0 g/L.

Dessa forma, os resultados evidenciam o potencial dos fotocatalisadores sintetizados para aplicação no tratamento de efluentes contendo corantes aniônicos, como o vermelho de remazol, destacando-se como materiais promissores para processos de remediação ambiental. Além disso, a eficiência observada sugere que a modificação de argilas por óxidos metálicos pode ser uma estratégia viável e de baixo custo para o desenvolvimento de fotocatalisadores aplicáveis.

REFERÊNCIAS

[1] AHMAD, K.; REHMAN, F.; PIRES, C. T. G. V.M.T.; RAHIN, A.; SANTOS, A. L.; AIROLDI, C. Aluminum doped mesoporous silica SBA-15 for the removal of remazol yellow dye from water. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 236, p. 167-175, 2017.

[2] ASHRAF, M, N. ULLAH, I. KHAN, W. TREMEL, S. AHMAD, M. NAWAZ TAHIR, Photoreforming of waste polymers for sustainable hydrogen fuel and chemicals feedstock: waste to energy, **Chem. Rev**. 2023.

[3] BABU, A. T; ANTONY, R. Clay semiconductor hetero-system of SnO_2/bentonite nanocomposites for catalytic degradation of toxic organic wastes. **Applied Clay Science,** [S.L.], v. 183, p. 105312, dez. 2019.

[4] BARAST, G.; RAZAKAMANANTSOA A; DJERAN-MAIGRE, I.; NICHOLSON, T.; Williams D.; Swelling properties of natural and modified bentonites by rheological description, **Applied Clay Science**, *v.142, n. 60 , 2017.*

[5] BELVER, C., BEDIA, J., RODRIGUEZ, J.J. Zr-doped TiO2 supported on delaminated clay materials for solar photocatalytic treatment of emerging pollutants. **J. Hazard. Mater**. 322, 233–242. 2017.

[6] BERGAYA, F.; JABER, M.; LAMBERT, J. F. **Clays and clay minerals**. In: Maurizio Galimberti (ed). Rubber-clay nanocomposites: science, Technology and Applications. 1ed. Roboken: Editora John Wiley e Sons, 2011.

[7] BERGAYA, F.; LAGALY, G.; General Introduction: Clays, Clay Minerals, and Clay Science. In: Clay Science, **Handbook of Clay Science, and mineralogy of clay minerals**, v. 5, p. 1-19, 2013.

[8] BOCZKAJ, G.; FERNANDES, A.; MAKOś, P. Study of Different Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment from Petroleum Bitumen Production at Basic pH. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [S.L.], v. 56, n. 31, p. 8806-8814, 25 jul. 2017.

[9] BRIGATTI, M. F.; GALÁN, E.; THENG, B. K. G, Structure and mineralogy of clay minerals In: Clay Science, **Handbook of Clay Science, and mineralogy of clay minerals,** v. 5, p. 21-81, 2013.

[10] BRITO, D. F.; SILVA FILHO, E. C. da; FONSECA, M. G.; JABER, M. Organophilic bentonites obtained by microwave heating as adsorbents for anionic dyes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, p. 7080-7090, Dec. 2018.

[11] CERVANTES, T. N. M.; ZAIA, D. A. M.; SANTANA, H. Estudo da fotocatálise heterogênea sobre Ti/TiO2 na descoloração de corantes sintéticos. **Química Nova**, [S.L.], v. 32, n. 9, p. 1-2, 2009.

[12] DARAMOLA, I. O.; OJEMAYE, M. O.; OKOH, A. I.; et al. α-Fe_2O_3 co-precipitation synthesis: evaluating the role of hydrogen peroxide as oxidizing agent in the photocatalytic degradation of atrazine. Discover Chemistry, v. 2, art. 193, 2025.

[13] DAS H.T., KORKUNDA T.B., BABU S.P., PAL A.K., JOSHI D.N. 8—**Chemical Methods for the Growth of Oxides**. In: Kumar P., Pal Singh J., Kumar V., editors. Defect-Induced Magnetism in Oxide Semiconductors. Woodhead Publishing; Cambridge, UK: 2023.

[14] DEZOTTI, M. (Coord.). **Processos e técnicas para o controle ambiental de efluentes líquidos**. Rio de Janeiro: E-papers, 2008.

[15] ELBADAWY, H. A.; ELHUSSEINY, A. F.; HUSSEIN, S. M.; SADIK, W. A. Sustainable and energy-efficient photocatalytic degradation of textile dye assisted by ecofriendly synthesized silver nanoparticles. **Scientific Reports**, [S.L.], v. 13, n. 1, p. 596-686, 9 fev. 2023.

[16] FARIAS, A. F. F. et al. Biodiesel obtained by ethylic transesterification using CuO, ZnO and CeO_2 supported on bentonite. **Fuel,** [s.l.], v. 160, p. 357-365, nov. 2015.

[17] GAO, Z.-Z.; QI, N.; CHEN, W.; ZHAO, H. Construction of hydroxyethyl cellulose/silica/graphitic carbon nitride solid foam for adsorption and photocatalytic degradation of dyes. **Arabian Journal Of Chemistry**, [S.L.], v. 15, n. 9, p. 104105-2, set. 2022. Elsevier BV.

[18] GEBRYE, A. B.; MEHARI, B.; ATLABACHEW, M. Photocatalytic performance of ZnO immobilized on bentonite for catalytic degradation of malachite green under sunlight irradiation. **Hybrid Advances**, v. 11, 2025.

[19] GONG, Z.; LIAO, L.; LV, G. A simple method for physical purification of bentonite. **Applied clay Science,** v. 119, p. 294-300, 2016.

[20] GOUVÊA, T. A.; SILVA, A. C. O.; GONÇALVES, E. P. Estudo do efeito da taxa de cisalhamento da solução reacional na obtenção de nanopartículas de óxido de zinco. **Revista Processos Químicos,** v. 16, n. 31, p. 67-70, 2022.

[21] GUL, T.; KHAN, I.; AHMAD, B.; AHMAD, S.; ALSAIARI, A. A.; ALMEHMADI, M.; ABDULAZIZ, O.; ALSHARIF, A.; KHAN, I.; SAEED, K. Efficient photodegradation of methyl red dye by kaolin clay supported zinc oxide nanoparticles with their antibacterial and antioxidant activities. **Heliyon**, [S.L.], v. 9, n. 6, p. 16738-606, 9 jun. 2023.

[22] HASSANE, A.; KHATAEE, A.; KARACA, S. Photacatalytic degradation of ciprofloxacin by synthesized TiO2 nanoparticles on motmorillonite: Effect operation parameters and artificial neuralof network medeling. **Journal of Molecular Catalysis A: chemical**, v. 409, p. 149-161, 2015.

[23] HONORIO, Luzia Maria Castro; OLIVEIRA, André Luiz Menezes de; SILVA FILHO, Edson Cavalcanti da; OSAJIMA, Josy Anteveli; HAKKI, Amer; MACPHEE, Donald E.; SANTOS, Iêda Maria Garcia dos. Supporting the photocatalysts on ZrO2: an effective way to enhance the photocatalytic activity of srsno3. **Applied Surface Science**, [S.L.], v. 528, p. 146991, out. 2020.

[24] HUNGER, K. **Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications**. Weinheim: WILEY-VCH, 2007. 685 p.

[25] JIANG, Y.; HUANG, T.; DONG, L.; QIN, Z.; JI, H. Ni/bentonite catalysts prepared by solution combustion method for CO2 methanation. **Chinese Journal Of Chemical Engineering**, [s.l.], v. 26, n. 11, p. 2361-2367, nov. 2018.

[26] KHADER, E. H.; MUSLIM, S. A.; SAADY, N. M. C.; ALI, N. S.; SALIH, I. K.; MOHAMMED, T. J.; ALBAYATI, T. M.; ZENDEHBOUDI, S.. Recent advances in photocatalytic advanced oxidation processes for organic compound degradation: a review. **Desalination And Water Treatment**, [S.L.], v. 318, p. 100384, abr. 2024.

[27] KUMAR A, SINGH S, KHANUJA M. A comparative photocatalytic study of pure and acidetched template free graphitic C3N4 on different dyes: an investigation on the influence of surface modification. **Mater. Chem.** Phys. 2019.

[28] LACERDA, Elenice Hass Caetano et al. Bentonite clay modified with Nb2O5: an efficient and reused photocatalyst for the degradation of reactive textile dye.: **Journal Of Photochemistry And Photobiology A: Chemistry,** [s.l.], v. 388, p. 112084, fev. 2020.

[29] MACHADO, M. C. P.; LANGBEHN, J. T.; OLIVEIRA, C. M.; CARGNIN M.; ELYSEU F.; JR A. N.; FRIZON, T. E. A.; PETERSON, M. ESTUDO DO COMPORTAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE ARGILAS BENTONÍTICAS APÓS PROCESSO DE LIOFILIZAÇÃO, **CERÂMICA**, V. 64, N. 370, 2018.

[30] MOHAMMED, K. S.; ATLABACHEW, M.; ARAGAW, B. A; ASMARE, Z. G. Synthesis of Kaolin-Supported Nickel Oxide Composites for the Catalytic Oxidative Degradation of Methylene Blue Dye. **Acs Omega**, [S.L.], v. 9, n. 4, p. 4287-4299, 17 jan. 2024.

[31] MOTSHEKGA, S.C.; RAY, S. S.; ONYANGO, M. S. and MOMBA, M.N.B. Preparation and antibacterial activity of chitosan-based nanocomposites containing bentonite- supported silver and zinc oxide nanoparticles for water disinfection. **Applied Clay Science** 114, 330–339, 2015.

[32] NGULUBE, T.; GUMBO, J. R.; MASINDI, V.; MAITY, A. An update on synthetic dyes adsorption onto clay based minerals: A state-of-art review. **Journal of Environmental Management**, v. 191, p. 35-57, 2017.

[33] OLIVEIRA, L. G.; FRANÇA, D. B.; OSAJIMA, J. A.; SILVA-FILHO, E. C.; MEDINA-CARRASCO, S.; ORTA, M. M.; JABER, M.; FONSECA, M. G. Ancient materials for new applications: The combination of montmorillonite with polysaccharides for biomedical uses**. Applied Clay Science**, v. 266, 2025.

[34] PIMENTA, V. J.; CARVALHO, H. B. Otimização do processo de preparação e caracterização de cerâmicas do sistema Cu2O e Cu2O: co3o4. **Unpublished**, [S.L.], 2021.

[35] PORTA, C. D. Industrial Treatments and Modification of Clay Minerals. In: Maurizio Galimberti (ed). **Rubber-clay nanocomposites: science, Technology and Applications**. 1ed. Roboken: Editora John Wiley e Sons, 2011.

[36] SAHU, A.; POLER, J. C. Removal and degradation of dyes from textile industry wastewater: benchmarking recent advancements, toxicity assessment and cost analysis of treatment processes. **Journal Of Environmental Chemical Engineering**, [S.L.], v. 12, n. 5, p. 113754-606, out. 2024.

[37] SOBHANI, A.; ALIABADI, F.; MOUSAVI-KAMAZANI, M. et al. $MnCo_2O_4$ nanostructures: hydrothermal and co-precipitation synthesis, first investigation and optimization for photocatalytic degradation of ES. Applied Water Science, v. 15, p. 259, 2025.

[38] SZOSTAK, K., & BANACH, M. Sorption and photocatalytic degradation of methylene blue on bentonite-ZnO-CuO nanocomposite. **Journal of Molecular Liquids.** [s.l.], v. 286, p. 110859, jul. 2019.

[39] TANGARAJ, V.; JANOT, J.; JABER, M.; BECHELANY, M.; BALME, S. Adsorption and photophysical properties of fluorescent dyes over montmorillonite and saponite modified by surfactant. **Chemosphere,** v. 184, p.1355-1361, 2017.

[40] THOMAS, J., MACDONALD, J. X., SAIT, E., YATIN, J. M., WILLIAM, M. S., HAOLAN, X. and THOMAS, N. NiO Nanofibers as a Candidate for a Nanophotocathode. **Nanomaterials**, vol. 2014(4), pp.256-266. 2014.

[41] TIAN, F. ET AL. Growth and Photocatalytic Properties of NiO Nanostructures Prepared in Acidic and Alkaline Solution with Same Reagents. **The Journal of Physical Chemistry**, vol. 123, p. 504-510, 2018.

[42] UDAONDO, A.; MIRANDA, P.; ZGURA, I.; PAJARES, A. Direct ink Writing of porous ZnO structures for photocatalysis: Effect of sintering temperature on rhodamine degradation and mechanical resistance. **Ceramics International**, 2026.

[43] ULU, A.; ALPASLAN, M.; GULTEK, A.; ATES, B. Eco-friendly chitosan/κ-carrageenan membranes reinforced with activated bentonite for adsorption of methylene blue. Materials Chemistry and Physics, v. 278, p. 125611, 2022.

[44] WANG, J. et al. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of inexpensive and non-toxic Fe_2O_3–Fe_3O_4 nano-composites supported by montmorillonite and modified by graphene. **Composites Part B: Engineering,** [s.l.], v. 114, p. 211-222, abr. 2018.

[45] XAVIER, C. S. F. et al. Utilização do bagaço de cana-de-açúcar na adsorção de corantes têxteis em soluções aquosas. **Research, Society and Development**, v. 10, n. 7, p. e59110716974, 2021.

[46] YADAV, R.; CHUNDAWAT, T. S.; SUROLIA, P. K.; VAYA, D. Photocatalytic degradation of textile dyes using β-CD-CuO/ZnO nanocomposite. **Journal Of Physics And Chemistry Of Solids**, [S.L.], v. 165, p. 110691, jun. 2022.

[47] YANG, R. et al. Characteristics of fulvic acid during coprecipitation and adsorption to iron oxides-copper aqueous system. **Journal of Molecular Liquids**, v. 274, p. 664-672, jan. 2019.

[48] YU, CHUANG et al. Treatment of lead contaminated water using synthesized nano-iron supported with bentonite/graphene oxide. **Arabian Journal Of Chemistry,** [s.l.], v. 13, n. 1, p. 3474-3483, jan. 2020.

[49] YUNYAN, Z. et al. Preparation of CTAB intercalated bentonite for ultrafast adsorption of anionic dyes and mechanism study. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 658, 2023.

[50] ZHU, T., ZHANG, L., LI, Z., WEI, G., XIN, Z., & LUO, B. Synthesis of bentonite-based nickel catalyst using $[Ni(NH_3)_6](NO_3)_2$ as precursor for enhanced hydrogenation of biodiesel. **Materials Letters,** 126585. 2019.

Capítulo 10

Desempenho fotocatalítico de $ZN_{1-x}SI_xO$ na degradação de aldrin: influência da composição e propriedades superficiais

Felipe Breno Campos Marinho
Marcilanne Flausino da Silva Lira
Jéssica Luisa Alves do Nascimento
Mary Cristina Ferreira Alves

Resumo: Em uma economia centrada na agricultura, a remoção de pesticidas do ambiente é um pré-requisito essencial devido à sua natureza tóxica, características químicas e estabilidade biológica. Um exemplo clássico é o pesticida Aldrin, um poluente orgânico persistente, biocumulativo e altamente tóxico. Para o tratamento de efluentes contaminados, a fotocatálise heterogênea tem se destacado como um processo químico eficiente utilizando semicondutores à base de óxidos. O presente estudo teve como objetivo a preparação de óxidos binários à base de Zn1-xSixO (x=0,10; 0,20 e 0,30) pelo método dos precursores poliméricos, visando sua aplicação na fotodegradação do Aldrin. Os materiais sintetizados foram caracterizados por Difração de Raio-X (DRX), Espectroscopia na região do Infravermelho (IV), Espectroscopia UV-Visível, Espectroscopia Raman, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), área superficial (BET) e potencial zeta (PCZ). Os óxidos mistos foram obtidos com sucesso, apresentando valores de band gap variando de 2,88 eV a 2,92 eV, o que favorece a energia de excitação com lâmpada UVC. Nos testes fotocatalíticos em pH básico (10,2), as amostras com 0,20 e 0,30 de Si apresentaram 92% e 96% de degradação do pesticida em 4 horas, respectivamente, com destaque para a amostra Zn0,70Si0,30O que atingiu 94% de degradação em 2 horas de irradiação. Os estudos de PCZ demonstraram a importância da avaliação das cargas superficiais e do comportamento dos materiais nas interações com o meio poluente.

Palavras-chave: Aldrin; Fotocatálise heterogênea; Síntese; Caracterização.

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, o crescimento populacional e a expansão das atividades agroindustriais intensificaram a pressão sobre os recursos hídricos. Para suprir a demanda global por alimentos, a agricultura moderna tornou-se estritamente dependente do uso extensivo de pesticidas, com um consumo estimado em milhões de toneladas anuais. Contudo, a eficiência de aplicação desses produtos é baixa, o que resulta na lixiviação da maior parte desses defensivos agrícolas para fora das culturas alvo, dispersando-se no solo e alcançando águas superficiais e subterrâneas (Muhammad et al., 2025).

Dentre os agroquímicos de maior preocupação ambiental, destacam-se os Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs), classe na qual se insere o pesticida organoclorado Aldrin. Esses compostos caracterizam-se pela sua estabilidade química, elevada toxicidade e forte potencial de bioacumulação em tecidos adiposos ao longo da cadeia trófica (Paul; Ahmaruzzaman, 2025). O Aldrin e seu principal subproduto de fotodegradação natural, o Dieldrin, apresentam instabilidade sob radiação solar, mas mantêm-se presentes e altamente resistentes nos ecossistemas perante os processos biológicos convencionais de decomposição (Bandala et al., 2002; Kaufman, 1971).

O tratamento de efluentes contaminados por essas substâncias recalcitrantes representa um desafio direto para o saneamento. As estratégias convencionais, que englobam a filtração por membranas, a adsorção em carvão ativado e os tratamentos biológicos, frequentemente operam abaixo da eficiência necessária perante a estabilidade dos POPs. Tecnologias baseadas apenas na adsorção tendem a transferir o poluente de uma fase líquida para uma fase sólida, concentrando-o sem promover a sua destruição estrutural. Essa dinâmica gera resíduos secundários que exigem destinação específica, além de não eliminar o risco ambiental da molécula original (Paul; Ahmaruzzaman, 2025; Muhammad et al., 2025).

Diante dos problemas técnicos dos métodos tradicionais, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) consolidaram-se como uma das soluções químicas eficientes para a remediação da água. Esses processos fundamentam-se na geração controlada de espécies radicalares altamente reativas, com ênfase no radical hidroxila (•OH), que apresenta um dos potenciais de oxidação conhecidos (Paul; Ahmaruzzaman, 2025). A ação de ataque desses radicais quebra as ligações químicas das moléculas orgânicas dos pesticidas, transformando em intermediários menores até promover a sua mineralização completa em água, dióxido de carbono e íons inorgânicos (Muhammad et al., 2025).

Dentre as vertentes que compõem os POAs, a fotocatálise heterogênea surge como alvo nas pesquisas da área de química de materiais. O método apoia-se na ativação de um material semicondutor sólido por meio da absorção de energia luminosa. Quando a energia de irradiação excede a energia de banda proibida (*band gap*), os elétrons são promovidos da banda de valência para a banda de condução, deixando buracos eletrônicos e originando o par elétron-buraco diretamente responsável por induzir as reações de oxirredução (Araújo et al., 2016; Ferreira et al., 2004).

O óxido de zinco (ZnO) é rotineiramente apontado como um dos fotocatalisadores mais apropriados para este sistema. Classificado como um semicondutor, o ZnO possui uma estrutura cristalina do tipo wurtzita, operando com mobilidade de elétrons, natureza atóxica e baixo custo de síntese em laboratório (Muhammad et al., 2025). Sua energia de *band gap* direta confere ao material uma forte capacidade oxidativa que o torna uma

ferramenta útil na quebra estrutural de anéis aromáticos e cadeias complexas de organoclorados (Karpyna et al., 2025).

Apesar do seu potencial, a operação fotocatalítica do ZnO puro ainda lida com obstáculos cinéticos. A sua alta banda proibida restringe a ativação do fotocatalisador prioritariamente à luz ultravioleta, que compõe uma pequena fração da radiação solar disponível. Paralelamente, o material pode apresentar uma rápida taxa de recombinação natural dos pares elétron-buraco recém-gerados, dissipando energia antes que os radicais possam se formar na superfície (Paul; Ahmaruzzaman, 2025). Para superar essas limitações, as pesquisas têm direcionado esforços para a modificação da rede estrutural do óxido por meio da formulação de compósitos e dopagem iônica (Muhammad et al., 2025).

A proposta de promover a substituição parcial dos átomos de zinco por silício (Si) para a formação de óxidos binários no sistema $Zn_{1-x}Si_xO$ apresenta-se como uma abordagem eficiente. A justificativa para essa modificação apoia-se na sinergia das propriedades intrínsecas de ambos os materiais. O objetivo da dopagem é acoplar a alta eficiência fotocatalítica do ZnO à estabilidade química e mecânica fornecida pelo dióxido de silício (SiO_2), visando a criação de um material com capacidade superior de degradação de poluentes orgânicos e uma vida útil mais prolongada nos processos de tratamento ambiental (Santos et al., 2017).

O problema de pesquisa deste estudo direciona-se a avaliar de que modo o aumento progressivo da inserção molar de silício na matriz do óxido de zinco impacta a sua capacidade fotocatalítica e absortiva frente a compostos recalcitrantes. A hipótese central sustenta que as substituições por Si^{4+} não apenas influenciarão os aspectos morfológicos do semicondutor, mas também provocarão uma alteração significativa no Ponto de Carga Zero (PCZ) do fotocatalisador, visto que o pH exerce um papel fundamental na modificação das cargas superficiais, alterando diretamente as interações eletrostáticas entre as partículas e a superfície adsorvente (Nascimento et al., 2018; Almeida, 2017). Ao manipular o pH do efluente em resposta a essas novas cargas superficiais, espera-se maximizar a atração entre o fotocatalisador e as moléculas do Aldrin.

Sendo assim, o presente trabalho tem como objetivo principal investigar a síntese, a caracterização estrutural e o comportamento fotocatalítico de óxidos mistos baseados em ZnO modificado com Si^{4+} (com concentrações molares estipuladas em x = 0,10; 0,20 e 0,30). Os materiais propostos foram obtidos pelo método dos precursores poliméricos (Pechini modificado) e avaliados experimentalmente na degradação fotoquímica direta de efluentes sintéticos contaminados pelo pesticida POP Aldrin.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

PESTICIDA

Os pesticidas são substâncias químicas sintéticas empregadas em larga escala nas atividades agrícolas para o controle de pragas e a manutenção da produtividade das lavouras. A aplicação contínua desses compostos resulta na dispersão de grande parte do material pulverizado para fora das áreas de cultivo. Segundo Muhammad et al. (2025), estima-se que milhões de toneladas de pesticidas sejam aplicadas anualmente no mundo; contudo, apenas uma fração mínima atinge efetivamente o alvo, enquanto a maioria se dispersa, contaminando o solo, os lençóis freáticos e as águas superficiais.

Os compostos organoclorados destacam-se devido à presença de átomos de carbono e cloro interligados em suas formulações. Essa característica confere aos organoclorados uma estabilidade física e química, impedindo que a molécula seja facilmente degradada por processos biológicos naturais e permitindo que os resíduos permaneçam na natureza por longos períodos (Paul; Ahmaruzzaman, 2025). A exposição das populações a esses resíduos agrícolas está associada a danos neurológicos, disfunções no sistema endócrino e problemas de desenvolvimento, o que impulsionou o aprimoramento de métodos de tratamento (Muhammad et al., 2025).

ALDRIN

O Aldrin é um composto organoclorado e possui baixa solubilidade em água, em virtude de sua toxicidade, alta persistência ambiental e tendência à bioacumulação, o pesticida integra a classe dos Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs). As características de risco do Aldrin levaram à sua inclusão nas listas de compostos banidos ou rigorosamente restritos globalmente a partir da Convenção de Estocolmo (CETESB, 2012).

Quando disperso em ambiente aberto, o Aldrin sofre a ação direta da radiação solar natural. Nessas condições, a molécula apresenta instabilidade e se converte rapidamente por via fotoquímica no Dieldrin, seu principal subproduto direto. O dieldrin compartilha das mesmas características de periculosidade do composto original e apresenta uma banda de absorção espectral máxima próxima a 215 nm (Kaufman, 1971)

Ambos os compostos são substâncias lipossolúveis, o que os torna resistentes à lixiviação nos corpos d'água, tendendo a se acumular nos sedimentos aquáticos, inviabilizando os métodos biológicos convencionais de tratamento (CETESB, 2012; Iasunaga, 2017).

PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA’s)

Os processos oxidativos avançados (POAs) representam uma tecnologia atrativa para degradar contaminantes orgânicos que são dificilmente tratados por processor físico-químicos ou biológicos convencionais. Estes processos são estudados em diversas combinações, podendo ser homogêneos ou heterogêneos, e utilizar ou não a radiação UV (Araújo et al., 2016). Esses processos baseiam-se, principalmente, na geração de radicais hidroxila (OH●), espécies instáveis e muito reativas (Primo et al., 2016).

Para superar essas limitações operacionais, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) consolidaram-se como uma rota química eficiente. A base dos POAs é a geração de espécies radicalares com alto poder oxidante, com destaque para o radical hidroxila (•OH). O radical hidroxila reage atacando as ligações das moléculas orgânicas complexas e fragmentando os pesticidas em intermediários menores, até que ocorra a completa mineralização em água, dióxido de carbono (CO_2) e íons inorgânicos inofensivos (Muhammad et al., 2025).

Os Processos Oxidativos Avançados (POA’s) envolvem reações em sistemas homogêneos e heterogêneos. A fotocatálise é uma tecnologia que se enquadra dentro da técnica dos Processos Oxidativos Avançados (POA’s), por ser uma química verde e de baixo custo. Ela é amplamente conhecida como um processo de purificação ambiental

(Varnagiris et al., 2020), mas também tem se expandido para outras áreas desde solução de questões ambientais, a produção de biodiesel (Corro et al., 2013).

FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

Na fotocatálise um semicondutor é ativado por meio de um fóton que pode ser de luz natural ou artificial. Os semicondutores para serem utilizados nos processos de fotocatálise devem possuir bandas de absorção no UV próximo ou UV visível (Davis et al., 2013). Segundo Habba et al., 2017, o princípio da fotocatálise consiste em utilizar a energia do fóton para ativar o catalisador, este fenômeno é iniciado por pares de elétron-buraco após uma foto-excitação no semicondutor, que de fato quando um fotocatalisador é iluminado por luz com energia de fóton maior que o gap do semicondutor, os elétrons da VB podem passar para orbitais vagos na CB deixando um número igual de buracos na VB, de acordo com a equação (1).

$$ZnO + h\nu \rightarrow ZnO + e^{-} + h^{+} \qquad (1)$$

ÓXIDOS BINÁRIOS

A química de materiais tem se dedicado à criação de arranjos modificados, tratados como óxidos binários, dopados ou heterojunções. O procedimento consiste em coordenar as propriedades físico-químicas de dois óxidos diferentes dentro de uma mesma rede cristalina. O propósito dessas modificações é atenuar os limites eletrônicos que os semicondutores simples apresentam quando operam isoladamente, como a rápida taxa de recombinação de cargas (Gicheva, Mintcheva, Djerahov, 2020).

Ao acoplar esses materiais, busca-se otimizar as propriedades catalíticas de superfície e moldar a configuração das bandas de energia do óxido primário. A formação de sistemas combinados demonstra melhorias na eficiência fotocatalítica por facilitar a separação espacial dos elétrons e promover a geração de espécies reativas. Além das adaptações eletrônicas, a mistura fornece suporte mecânico, assegurando que o semicondutor sofra menos desgaste ao longo do processo aquoso (Paul; Ahmaruzzaman, 2025).

ÓXIDO DE ZINCO (ZnO)

O óxido de zinco (ZnO) é um semicondutor inorgânico que se cristaliza no formato de rede hexagonal do tipo *wurtzita*. De acordo com Karpyna *et al.* (2025), em temperatura ambiente, o ZnO opera com um *band gap* direto e amplo de aproximadamente 3,37 eV.

O uso do ZnO na área ambiental é justificado por sua natureza não tóxica, baixo custo de síntese e reatividade luminosa. Apesar de sua eficiência, a fase pura do ZnO restringe a absorção à região do ultravioleta. Para contornar esse desafio, promove-se o emprego de dopantes que criam defeitos controlados na malha e aumentam consideravelmente a sensibilidade do fotocatalisador (Karpyna *et al.*, 2025; Muhammad *et al.*, 2025).

Embora o ZnO seja um bom gerador de radicais hidroxila para a fotodegradação de compostos orgânicos, sua eficiência pode ser aprimorada por meio de dopagem iônica. Um exemplo claro foi reportado por Giraldi et al. (2016), que utilizaram o método dos precursores poliméricos para obter ZnO dopado com Mn. Ao testarem o material frente

ao corante azul de metileno, constataram que a adição de 0,25% de Mn potencializou a degradação (atingindo 90% em 150 minutos). A presença do metal inibiu a recombinação eletrônica e otimizou a energia de *band gap*, permitindo uma maior disponibilidade de radicais para o ataque químico.

ÓXIDO DE SÍLICIO (SiO_2)

O dióxido de silício (SiO_2) compõe estruturas minerais formadas por arranjos tetraédricos conectados em rede. Devido à sua estabilidade óptica e à falta de resposta direta de banda em estado purificado, o silício não opera a fotocatálise de maneira isolada frente a fontes comuns de luz (Sambrano et al., 2010; Sansiviero, 2010). No entanto, o seu emprego como matriz ou via substituição iônica parcial tem se provado viável e seguro para a consolidação de composições bifásicas na literatura (Santos et al., 2017). A introdução do silício baseia-se em sua boa resistência térmica, durabilidade mecânica e química frente a variações ácidas ou básicas do meio. Ao promover a formulação de um óxido binário no sistema $Zn_{1-x}Si_xO$ para o tratamento do pesticida Aldrin, busca-se estabelecer uma sinergia de propriedades (Santos et al., 2017).

A adição do silício à rede cristalina da *wurtzita* tem o propósito de preservar a capacidade de foto-oxidação do ZnO, mas agregando a eficácia estrutural inerente ao SiO_2. O resultado projetado é a obtenção de um fotocatalisador estruturalmente mais duradouro para suportar as reações de quebra de poluentes na remediação ambiental (Santos et al., 2017).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

A preparação das composições utilizou o método dos precursores poliméricos (Pechini). O citrato de silício (solução 1) foi preparado com a dissolução de 1 mL de Tetraetoxisilano (TEOS) em 1000 mL de água destilada, submetido a agitação por 3 horas a 60°C, inserindo-se na sequência o ácido cítrico. O citrato de zinco (solução 2) foi formulado contendo 200 mL de água destilada a 60°C, misturando ácido cítrico e nitrato de zinco.A reação desenvolveu-se com a adição da solução de zinco a reação com silício até o ajuste para 70°C. Em seguida, o agente polimerizante (etilenoglicol) foi adicionado considerando a relação 60:40 em massa com o ácido cítrico. A temperatura foi elevada a 90°C até a evaporação parcial e a formação de resina polimérica de alta viscosidade.

Um ciclo de calcinação a 300°C por 2 horas proporcionou o material semicarbonizado, que foi triturado e submetido à nova calcinação a 800°C por 4 horas para a cristalização estrutural do pó. As técnicas de caracterização consistiram em difração de Raio-X (DRX-6000), Espectroscopia de Infravermelho, leitura óptica via UV-Vis, Raman, microscopia eletrônica de varredura (MEV), análises de porosimetria (BET) e levantamentos sobre o Potencial Carga Zero (PCZ). Os ensaios de fotocatálise foram realizados uma câmara com três lâmpadas UV-C de 30 W, empregando-se 0,200 g do material diluído em efluente simulado com 5 ppm de Aldrin. O controle foi avaliado pelo espectro UV de 0 até 6 horas.

DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

As amostras foram analisadas utilizando um difrator de raio x DRX-6000, da SHIMADZU, com potência de 2 kVA, tensão de 30 kV e corrente de 30 mA. As fendas utilizadas foram: divergência 1º, dispersão 1º e a fenda de recepção de 0,3 mm, com varreduras na faixa de 2Θ= 10-80º.

ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (IR)

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho foi empregada para identificar os grupos funcionais e os modos vibracionais característicos das ligações químicas presentes nos óxidos sintetizados. As análises foram conduzidas em um espectrofotômetro Shimadzu, modelo IRPrestige-21. Os espectros foram obtidos utilizando o método de pastilhamento em brometo de potássio (KBr), com varredura registrada na região de 2000 a 400 cm^{-1}.

ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO UV-VISÍVEL (UV-Vis)

A espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) foi empregada para avaliar as transições eletrônicas dos fotocatalisadores e determinar os seus respectivos valores de energia de *band gap*. As leituras ópticas das amostras foram registradas em um espectrofotômetro Shimadzu, modelo UV-2550, operando com varredura na faixa de 900 a 190 nm. A estimativa da energia de *gap* a partir dos dados espectrais foi conduzida aplicando-se o modelo matemático proposto por Wood e Tauc (1972).

MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A morfologia dos fotocatalisadores foi investigada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Para as análises, as amostras foram fixadas em porta-amostras de alumínio utilizando fita de carbono dupla face e recobertas com uma fina película de ouro para garantir a condutividade elétrica. As micrografias foram obtidas em um microscópio Tescan Mira 3, equipado com canhão de emissão de campo (FEG) e operando com tensão de até 30 keV, nas instalações do Laboratório de Terras Raras (BSTR) da UFPE. A partir das imagens geradas, determinou-se a distribuição do tamanho médio das partículas com o auxílio do software ImageJ, construindo-se histogramas baseados na medição individual de 210 partículas por amostra.

POTENCIAL ZETA (PCZ)

A determinação do Ponto de Carga Zero (PCZ) dos materiais sintetizados foi realizada a partir de medidas de potencial zeta. O procedimento baseou-se na adição de 5 mg dos óxidos em 100 mL de solução aquosa de $NaNO_3$ ($1{,}0 \times 10^{-3}$ mol L^{-1}), com dispersão em banho ultrassônico por 5 minutos. Foram separadas alíquotas de 10 mL e os seus respectivos valores de pH foram ajustados para 2, 4, 6, 8, 10 e 12, utilizando soluções aquosas de HNO_3 (1 mol L^{-1}) e NaOH (1 mol L^{-1}). As amostras permaneceram sob agitação por 24 horas para estabilização das cargas superficiais. Por fim, a leitura do potencial zeta foi executada utilizando o analisador Zetasizer Nano Series ZEN5600.

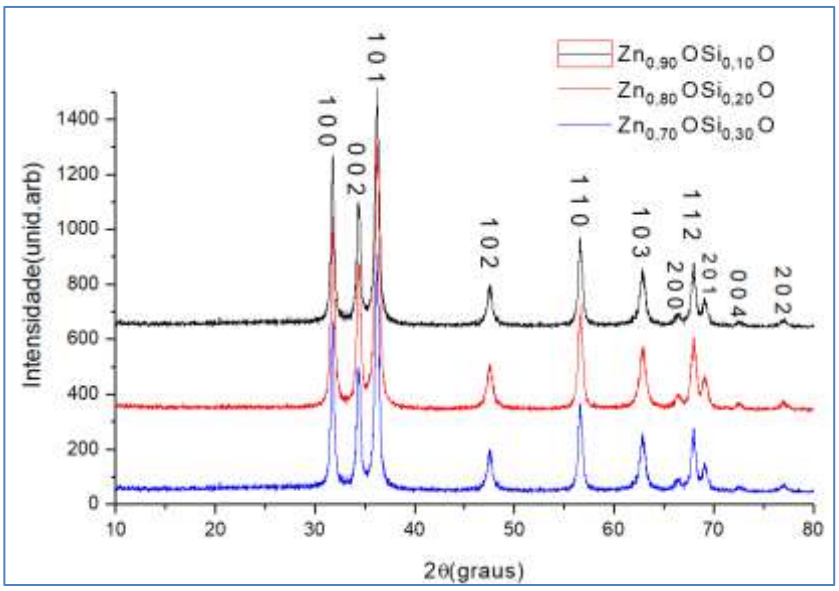
CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DOS TESTES FOTOCATALÍTICOS

A avaliação da atividade fotocatalítica dos materiais sintetizados frente ao pesticida Aldrin foi conduzida em um fotorreator de bancada. Para os ensaios, fixaram-se os seguintes parâmetros, dispersão de 0,200 g do semicondutor (cristalizado a 800 °C) em uma solução do pesticida na concentração de 5 ppm, com tempo reacional monitorado no intervalo de 0 a 6 horas. O sistema foi irradiado utilizando três lâmpadas UV-C (Philips, 30 W cada) posicionadas na parte superior do equipamento. Para assegurar a confiabilidade estatística e minimizar a margem de erro, os testes foram realizados em triplicata. O declínio da concentração do poluente foi acompanhado quantitativamente por meio de espectrofotometria UV-Vis (Shimadzu, modelo UV-2550).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A investigação estrutural por Difração de Raios-X (DRX) foi fundamental para confirmar a integridade cristalina dos fotocatalisadores sintetizados pelo método Pechini modificado e a incorporação do silício na matriz do óxido de zinco. Conforme apresentado nos difratogramas da Figura 1, todas as amostras cristalizadas a 800°C por 4 horas exibiram picos intensos e bem definidos, característicos da fase hexagonal do tipo wurtzita para o óxido de zinco. A análise da Figura 1 demonstra que, para todas as concentrações (x=0,10; 0,20 e 0,30 em mol de Si^{4+}), houve a incorporação bem-sucedida do silício na rede cristalina do ZnO, evidenciada pela indexação dos picos à fase wurtzita e pela ausência de planos cristalográficos associados ao SiO_2. O aumento do teor de silício promoveu a diminuição da largura a meia altura (FWHM) dos picos principais, refletindo uma ordem estrutural superior a curto e longo alcance nos materiais dopados.

Figura 1. Difratogramas de Raios-X (DRX) das amostras de $Zn_{1-x}Si_xO$ cristalizadas a 800°C 4h (x = 0,10; 0,20 e 0,30).



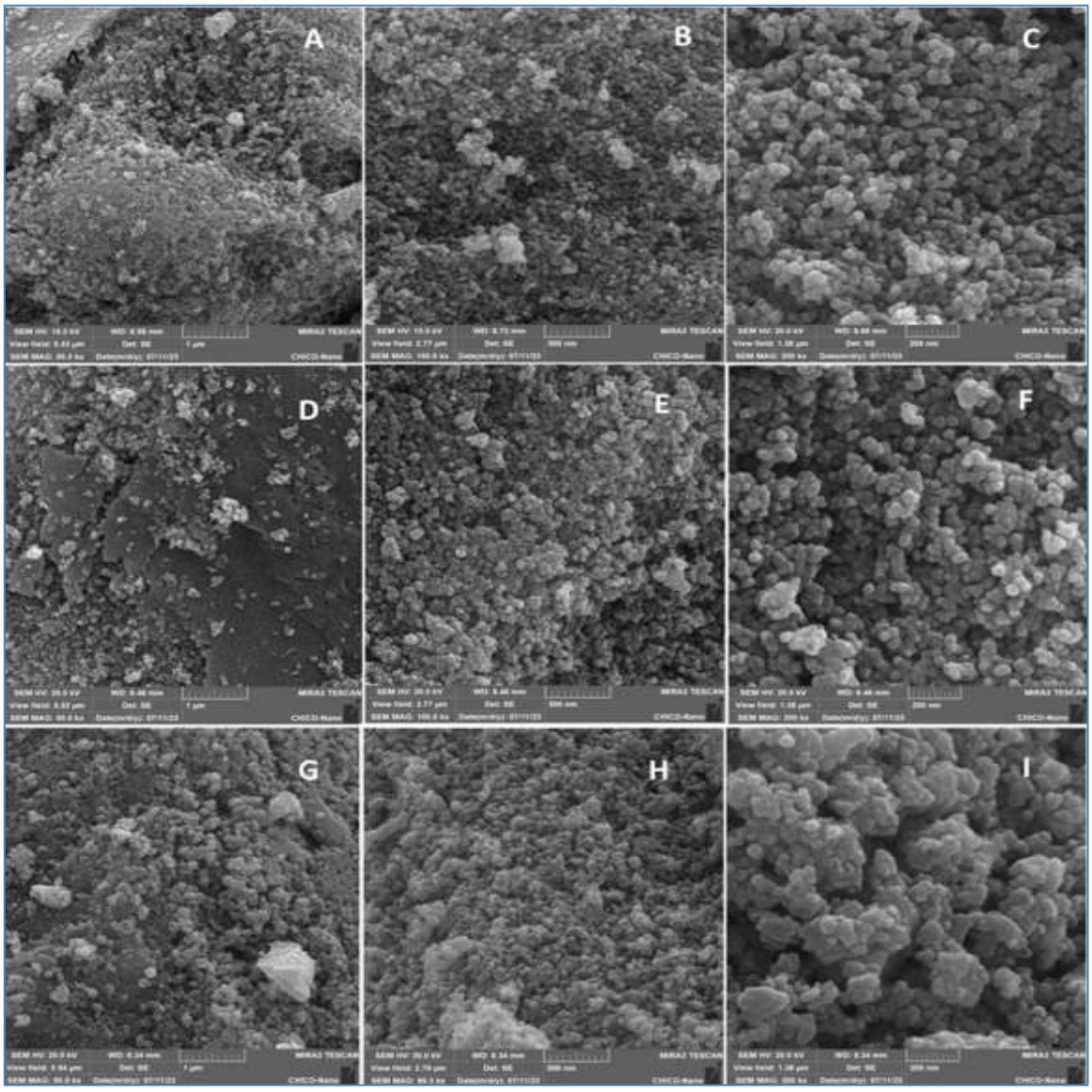
Fonte: própria, 2023

Essa modificação estrutural foi corroborada pelas espectroscopias no Infravermelho (IR) e Raman. O espectro Raman confirmou a estrutura wurtzita com alta cristalinidade, evidenciada pelo modo vibracional E_{2H} em 438 cm^{-1} em todas as amostras. No sistema modificado, observou-se a presença de bandas relacionadas aos modos de vibração de alongamento misto das pontes Si/O/Si, indicando a formação de uma geometria tetraédrica relacionada à ligação Si-O dentro da matriz.

Além disso, identificou-se um deslocamento das frequências para valores menores à medida que o silício foi incorporado, o que é justificado pela Lei de Hooke devido ao aumento da massa atômica no sistema (Zn-Si) e à alteração das constantes de força da ligação. Do ponto de vista óptico, a espectroscopia UV-Visível indicou que a introdução do silício não provocou variações drásticas na estrutura de bandas, mantendo energias de *band gap* em torno de 2,9 eV, ideais para garantir a formação do par elétron-buraco sob excitação das lâmpadas UV-C utilizadas.

A morfologia e o tamanho das partículas foram investigados por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), cujos resultados estão ilustrados na Figura 2. As micrografias revelaram que a introdução do silício na rede do ZnO promoveu a formação de partículas rugosas e uniformes. No entanto, a análise comparativa da Figura 2 (a-c) evidencia que o aumento na concentração de silício para x = 0,30 induziu a formação de aglomerados de partículas significativamente maiores, rugosas e menos uniformes em comparação com as demais amostras. Os histogramas de distribuição de tamanho de partícula (Figura 2, d-f) confirmam essa tendência, mostrando que o tamanho nanométrico médio aumentou consideravelmente com o aumento da substituição iônica no sistema. Este comportamento de aglomeração justifica os resultados de porosimetria (BET), onde a área superficial específica decaiu de 21,6m^2/g (para x = 0,10) para 10,4m_2/g (para x = 0,30).

Figura 2. Micrografias MEV (a-c) e Histogramas de Distribuição de Tamanho de Partícula (d-f) para as amostras de $Zn_{1-x}Si_xO$ (x = 0,10; 0,20 e 0,30).

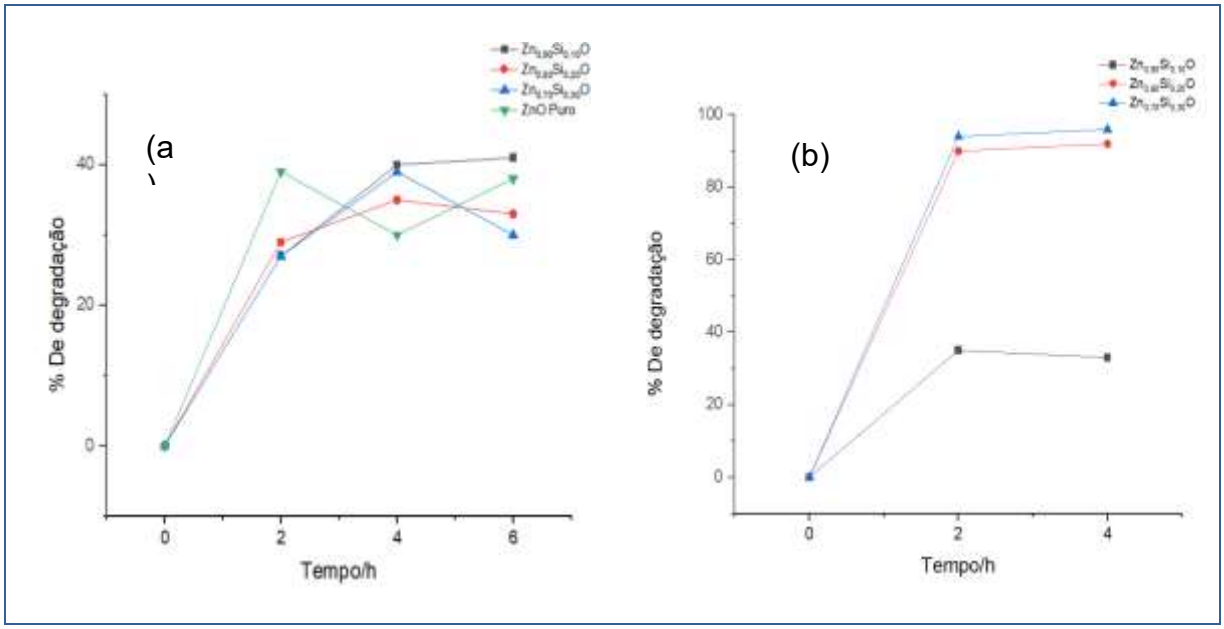


Fonte: própria, 2023

ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA E A INFLUÊNCIA DAS CARGAS SUPERFICIAIS

Os ensaios fotocatalíticos revelaram uma dependência da eficiência de degradação do Aldrin em relação ao pH do meio e à concentração de silício na rede cristalina do ZnO. A Figura 3 apresenta os perfis cinéticos de degradação para os óxidos mistos tratados a 800°C, monitorando a porcentagem de degradação do Aldrin sob irradiação UV-C ao longo de 4 horas de reação.

Figura 3. Cinética de Fotodegradação do pesticida Aldrin (monitorado a 215 nm) **a)** em meio ácido, pH 5,7 e **b)** em meio básico (pH 10,2) na presença de catalisadores $Zn_{1-x}Si_xO$.

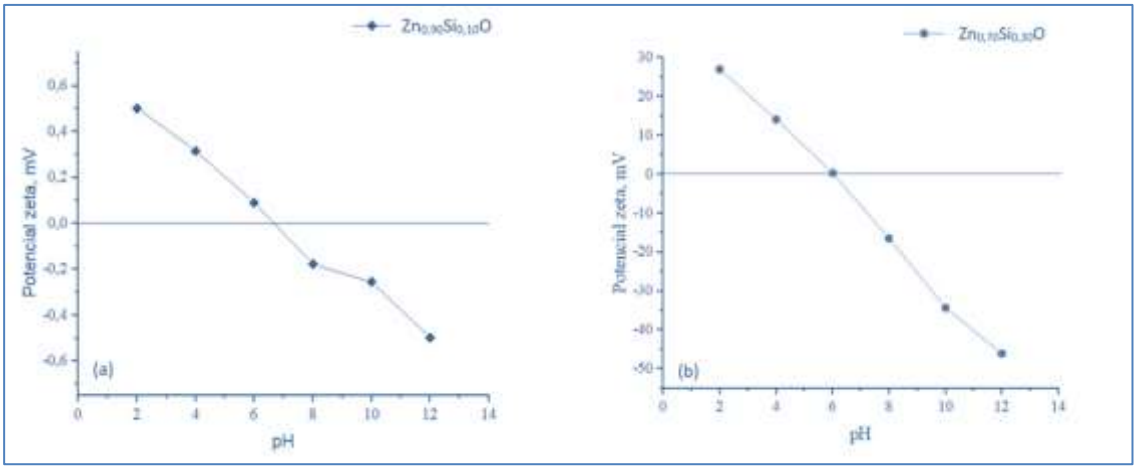


Fonte: própria, 2023

Nos ensaios iniciais conduzidos em pH 5,7, que corresponde ao pH da solução aquosa do pesticida, a taxa de degradação foi insatisfatória para todos os fotocatalisadores testados, não ultrapassando 41% após 6 horas de reação contínua (Figura 3a). Observa-se que as amostras com silício apresentaram, desempenho inferior ao ZnO puro nessa condição.

Para superar esse desafio e compreender o mecanismo de adsorção/degradação na interface do semicondutor, determinou-se o Ponto de Carga Zero (PCZ) dos fotocatalisadores, cujos resultados estão ilustrados na Figura 4. As análises eletrocinéticas indicaram que o PCZ dos óxidos mistos se situa em torno de pH 6. Portanto, em pH 5,7, a superfície dos fotocatalisadores apresentava uma carga líquida fracamente positiva. Considerando que o pKa da solução aquosa do Aldrin/Dieldrin situa-se entre 5,4 e 6,5, o meio reacional promovia interações eletrostáticas desfavoráveis. A presença de cargas positivas em ambas as superfícies (catalisador e poluente) gerou forças repulsivas que dificultaram a adsorção do Aldrin na superfície do semicondutor, impedindo o ataque eficiente dos radicais hidroxila gerados. O mesmo efeito repulsivo foi validado em pH ácido (2,2), onde a degradação foi desprezível (< 1%), indicando inativação do fotocatalisador devido à repulsão eletrostática.

Figura 4. Gráfico de Potencial Zeta em função do pH para as amostras de $Zn_{1-x}Si_xO$ (x = 0,10 e 0,30).



Fonte: própria, 2023

A otimização do sistema fotocatalítico ocorreu ao ajustar o efluente para o meio básico (pH 10,2). Sob essa condição, as superfícies de todos os catalisadores adquiriram potenciais negativos (Figura 4), superando a barreira repulsiva anterior e melhorando a adsorção através de interações eletrostáticas favoráveis com o poluente carregado negativamente.

Conforme mostrado na Figura 3b, os fotocatalisadores exibiram um melhor desempenho nessa condição, evidenciando que a eficiência reacional foi determinada pelas interações eletrostáticas na interface, e não apenas pela área superficial específica (BET) anteriormente discutida. As amostras contendo maiores concentrações de silício apresentaram melhores resultados. As amostras com 0,20 e 0,30 de Si^{4+} atingiram taxas de degradação de 92% e 96% em apenas 4 horas, respectivamente. Destaca-se o ótimo desempenho da amostra $Zn_{0,70}Si_{0,30}O$, que alcançou 94% de degradação em apenas 2 horas de reação (Figura 3b).

É interessante notar que a amostra de ZnO puro e a com x=0,10 de Si^{4+} mantiveram baixa performance em pH básico, abaixo de 40%, indicando que a modificação estrutural gerada pelas maiores concentrações de silício na matriz do ZnO é essencial para sustentar a atividade fotocatalítica em meio básico. De fato, a curva do PCZ para x=0,30 (Figura 4) atingiu os potenciais negativos mais elevados, o que se correlaciona diretamente com o seu melhor desempenho, justificando as interações atrativas superiores e a eficiente geração dos radicais hidroxila. Este comportamento em meio básico corrobora os achados de Marsalek (2014), que relatou estabilidade e eficácia de suspensões de óxido de zinco sob valores de pH mais elevados.

A viabilidade técnica deste Processo Oxidativo Avançado (POA) torna-se evidente quando contrastada com métodos biológicos tradicionais. Ali et al. (2016), por exemplo, reportaram uma remoção máxima de 86,7% do Aldrin via compostagem em tambor rotativo, exigindo um período de 15 dias. Em contrapartida, a fotocatálise heterogênea utilizando a heteroestrutura ZnO:Si demonstrou melhor cinética, promovendo a quase completa degradação de um Poluente Orgânico Persistente em uma janela de poucas horas, consolidando-se como uma tecnologia promissora e eficiente para a remediação ambiental.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente estudo demonstrou a viabilidade e a alta eficiência da obtenção de catalisadores heterogêneos no sistema $Zn_{1-x}Si_xO$. O tratamento térmico a 800 °C revelou-se essencial para a cristalização adequada do material. Os valores de energia óptica obtidos (~2,9 eV) mostraram-se ideais para garantir a rápida formação do par elétron-buraco sob excitação de lâmpadas UV-C.

Embora a literatura frequentemente aponte que maiores áreas superficiais favorecem a fotocatálise, os resultados deste estudo mostraram que, para a heteroestrutura ZnO:Si, a eficiência reacional é determinada pelas interações eletrostáticas na interface catalisador-poluente, e não apenas pela área de contato física (BET).

Por fim, a viabilidade técnica deste Processo Oxidativo Avançado torna-se evidente frente à sua aplicação ambiental. Enquanto métodos biológicos tradicionais (como a compostagem) exigem semanas para a remediação de agrotóxicos como o Aldrin, a fotocatálise heterogênea baseada em ZnO:Si demonstrou superioridade cinética. O ajuste do pH para o meio básico superou barreiras de repulsão de cargas, promovendo a degradação (até 96%) desse Poluente Orgânico Persistente em uma janela de poucas horas.

REFERÊNCIAS

[1] ALI, M. et al. Degradation of aldrin and endosulfan in rotary drum and windrow composting. Journal of Environmental Science and Health, Part B, v. 51, n. 5, p. 278-286, 2016.

[2] ALMEIDA, M. L. B. Espumas poliméricas contendo resíduo de catalisador da indústria de petróleo como adsorventes para contaminantes orgânicos aquosos. 2017. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2017.

[3] ARAÚJO, K. S. et al. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. Revista Ambiente & Água, Taubaté, v. 11, p. 387-401, 2016.

[4] BANDALA, E. R. et al. Solar photocatalytic degradation of Aldrin. Catalysis Today, Amsterdam, v. 76, n. 2-4, p. 189-199, 2002.

[5] CETESB. Convenção de Estocolmo – A Convenção. Disponível em: https://cetesb.sp.gov.br/. Acesso em: 13 dez. 2012.

[6] CORRO, Grisel; PAL, Umapada; TELLEZ, Nallely. Biodiesel production from Jatropha curcas crude oil using ZnO/SiO2 photocatalyst for free fatty acids esterification. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 129, p. 39-47, 2013.

[7] DAVIS, R. et al. Otimização da degradação da tetraciclina utilizando a fotocatálise heterogênea com ZnO como catalisador. 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2013

[8] FERREIRA, I. V. L.; DANIEL, L. A. Fotocatálise heterogênea com TiO2 aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário. Engenharia Sanitária e Ambiental, Rio de Janeiro, v. 9, p. 335-342, 2004.

[9] GICHEVA, G.; MINTCHEVA, N.; DJERAHOV, L. ZnO-based nanomaterials for organic pollutants removal from wastewater. Journal of Mining and Geological Sciences, Sofia, v. 63, 2020.

[10] GIRALDI, T. R. et al. Utilização de partículas de ZnO: Mn para a degradação do azul de metileno por processo de fotocatálise. Cerâmica, São Paulo, v. 62, p. 345-350, 2016.

[11] HABBA, Y. G.; CAPOCHICHI-GNAMBODOE, M.; LEPRINCEWANG, Y. Enhanced photocatalytic activity of iron-doped ZnO nanowires for water purification. Applied Sciences, v. 7, n. 11, p. 1185, 2017.

[12] IASUNAGA, F. N. et al. Primavera Silenciosa: um estudo sob perspectiva de abordagem transdisciplinar na educação química. 2017. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2017.

[13] KARPYNA, V. A. et al. Structure, optical, and photocatalytic properties of Cd-doped ZnO microstructures prepared by MOCVD at atmospheric pressure. Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics, Kyiv, v. 28, n. 4, p. 413-423, 2025.

[14] KAUFMAN, W. M. Identification of some chlorinated pesticides by ultraviolet degradation. [S.l.: s.n.], 1971.

[15] MARSALEK, R. Particle size and zeta potential of ZnO. APCBEE procedia, v. 9, p. 13-17, 2014.

[16] MUHAMMAD, H. et al. ZnO based photocatalysts for pesticides degradation. RSC Advances, London, v. 15, p. 49852-49874, 2025.

[17] NASCIMENTO, I. M. et al. Catalisadores à base de NiO-ZnO obtidos pelo método dos precursores poliméricos para síntese de biodiesel. 2018. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, 2018.

[18] PAUL, R. K.; AHMARUZZAMAN, M. Advanced photocatalytic degradation of POPs and other contaminants: a comprehensive review on nanocomposites and heterojunctions. RSC Advances, London, v. 15, p. 31313-31359, 2025.

[19] PRIMO, O. et al. Mathematical modelling of phenol photooxidation: Kinetics of the process toxicity. Chemical Engineering Journal, Amsterdam, v. 134, n. 1-3, p. 23-28, 2016.

[20] SAMBRANO, J. R. et al. Propriedades eletrônicas, estruturais e constantes elásticas do ZnO. Química Nova, São Paulo, v. 33, p. 810-815, 2010.

[21] SANSIVIERO, M. T. C. Nanocompósitos semicondutores ZnO/TiO_2: testes fotocatalíticos. Química Nova, São Paulo, v. 33, p. 85-89, 2010.

[22] SANTOS, E. R DOS.; TAVARES, F. A.; PARIS, E. C. Avaliação e imobilização de diferentes fontes de SiO2 nanoparticulada para adsorção de fármacos. [S.l.: s.n.], 2017.

[23] VARNAGIRIS, Sarunas et al. Floating TiO2 photocatalyst for efficient inactivation of E. coli and decomposition of methylene blue solution. **Science of the Total Environment**, v. 720, p. 137600, 2020.

[24] WOOD, D. L.; TAUC, J. Weak Absorption Tails in Amorphous Semiconductors. Physical Review, v. 5, n. 8, 1972.

www.poisson.com.br
contato@poisson.com.br

@editorapoisson

https://www.facebook.com/editorapoisson